

Phasenbestimmung und Strukturverfeinerung durch Dichte- und Verschiebungswellen

Dieter Philipp

1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548328_0048

Phasenbestimmung und Strukturverfeinerung durch
Dichte- und Verschiebungswellen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Dieter Philipp
aus Berlin

München 1969



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Jagodzinski
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. H. Schober
- Tag der mündlichen Prüfung: 4. Februar 1970

Inhaltsübersicht

Einleitung

1.	Die Verschiebungswelle	5
1.1	Übersicht	5
1.2	Die Eigenschaften der Verschiebungswelle	8
1.2.1	Einführung des Verschiebeoperators	8
1.2.2	Analytische Darstellung der Verschiebefunktion	11
1.2.3	Mittelwert und Konvergenzverhalten der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion	12
1.3	Die Bestimmung der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion aus den Strukturfaktoren	17
1.3.1	Die Strukturfaktorgleichungen	17
1.3.2	Die nullte Näherungslösung	21
1.3.3	Phasenbestimmung	23
1.3.4	Verbesserung der Ausgangsparameter	26
1.3.4.1	Erste Näherung	26
1.3.4.2	Ausgleichsrechnung über die größten Strukturamplituden	29
1.4	Die Anwendbarkeit des Verfahrens	32
1.4.1	Phasenbestimmung und Strukturverfeinerung	32
1.4.2	Kriterien für die Anwendbarkeit des Verfahrens	33
1.4.3	Homometrische Strukturen	35

2.	Die Dichtewelle	38
2.1	Die Eigenschaften der Dichtewelle	38
2.1.1	Die analytische Darstellung	38
2.1.2	Mittelwert und Konvergenz der Fourierkoeffizienten der Dichte- funktion	39
2.2	Der Zusammenhang der Fourierkoeffi- zienten der Dichtewelle mit den Strukturfaktoren	42
2.2.1	Die Strukturfaktorgleichungen	42
2.2.2	Eindeutigkeit und Kopplungseigen- schaften der Darstellung	43
2.2.3	Phasenbestimmung	46
2.2.4	Optimale Darstellung für die Struk- turverfeinerung	50
2.2.5	Verfahren zur Analyse von Strukturen aus verschiedenen Atomen	54
2.2.5.1	Die Bestimmung der Verschiebungs- funktion bei gegebener Dichtewelle	54
2.2.5.2	Methoden zur Bestimmung der Dichte- welle aus dem Beugungsbild	60
2.3	Die Anwendbarkeit des Verfahrens	62
2.4	Anwendungsbeispiel: Interpretation des diffusen Beugungsbildes von Legierungen	63
2.4.1	Eindimensionales Modell der Guinier Preston Zonen	65
2.4.2	Qualitative Bestimmung des Intensi- tätsverlaufs	67
2.4.3	Quantitative Bestimmung des Intensi- tätsverlaufs	69
2.4.4	Vergleich der Ergebnisse mit anderen Modellen	72

3.	Ansätze zur Lösung dreidimensionaler Strukturen	74
3.1	Das Gleichungssystem für die Strukturfaktoren	74
3.1.1	Die Verschiebungsfunktion in drei Dimensionen	74
3.1.2	Die Ableitung der Strukturfaktorgleichungen	76
3.2	Zusammenhang des Strukturanalyseproblems mit dem allgemeinen Satellitenproblem	77
3.3	Verbesserung der Auflösung von dreidimensionalen Strukturen	79
3.4	Analyse von dreidimensionalen Strukturen	82
4.	Zusammenfassung	87
5.	Literaturverzeichnis	89

Nomenklatur:

$\varrho(x)$	Elektronendichte
$f(x)$	Dichtefunktion
$s(x)$	Verschiebungsfunktion
$F(h)$	Fouriertransformierte der Elektronendichte: Strukturfaktor
$ F(h) , \varphi^h$	Strukturamplitude und Phasenglied
$F^M(h)$	Fouriertransformierte der Elektronendichte, die an M äquidistanten Stützpunkten die Werte des Streuvermögens der M Punktatome annimmt. ($F^M(h)$ komplex)
S_n^M, φ_n^M	Fouriertransformierte der Verschiebungsfunktion $s(x)$, die an den M Stützpunkten die Verschiebung der zugeordneten Atome angibt, zergliedert nach Betrag und Phase
A_n^M	Komplexe Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion
$\underline{a}$	Vektor mit den Komponenten a_1, a_2, a_3
$\underline{F}$	Spaltenvektor mit den Komponenten $F(h)$
$\underline{F}^M$	Spaltenvektor mit den Komponenten $F^M(h)$
$J_p(z)$	Besselfunktion p-ter Ordnung mit dem Argument z

Einleitung

Bei der Bestimmung von Molekülstrukturen sind die Methoden der Strukturanalyse mit Röntgen- oder Neutronenstrahlen die einzigen, mit denen routinemäßig interatomare Abstände mit einer Genauigkeit von einigen hundertstel Angström bestimmt werden können. Im Vergleich dazu liegt das beste derzeit erreichbare Auflösungsvermögen von Elektronenmikroskopen im Angströmbereich. Vor der Verbesserung der Möglichkeiten des Elektronenmikroskops sind eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Problemen zu lösen, so daß auch im nächsten Jahrzehnt die Strukturanalytiker auf Beugungsexperimente zurückgreifen werden.

Beugungsexperimente mitteln, durch die experimentelle Anordnung bedingt, über Bereiche, die durch die räumliche und zeitliche Kohärenz der verwendeten Strahlung gegeben sind und liefern Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Streukörper. In den derzeit mit Beugungsmethoden bearbeiteten Problemen zeichnen sich zwei Themenkreise ab: die Analyse des idealen und die des realen Kristalls. Der Strukturanalytiker, der die streng periodische Anordnung der Streuzentren im Kristall voraussetzt, erhält bei seinen Untersuchungen Auskunft über die Anordnung der Atome im Periodizitätsbereich. Läßt man die Bedingung der strengen Periodizität fallen, dann werden auch Baufehler im Kristall dem Beugungsexperiment zugänglich. Ihre Untersuchung soll Aussagen über die mikroskopischen Ursachen der physikalischen Eigenschaften des Festkörpers liefern.

Für beide Gruppen von Experimenten wurden verschiedene Auswertemethoden entwickelt, obwohl in beiden Fällen als zentrales Problem das sog. Phasenproblem zu lösen ist, denn bei den bisherigen Beugungsanordnungen geht bei der Messung der Intensitätswerte die Information über die Phasenbeziehungen zwischen den gebeugten Strahlen verloren. Beugungsanordnungen,

die auch die Phaseninformation festhalten (Gabor 1948) setzen räumlich und zeitlich kohärente Strahlenquellen voraus, die derzeit nicht verfügbar sind. Ihre Entwicklung wird nach einer Vorausschau (Rotta, Schmid 1967) bis etwa in die Mitte der achtziger Jahre dauern. Auch nach diesen Überlegungen wird das Phasenproblem seine zentrale Bedeutung für die Strukturanalyse in den nächsten Jahren beibehalten.

Mit den zunehmenden experimentellen Möglichkeiten, die von den Filmanordnungen von Laue u. a. 1912 und den elektromechanischen Zählern der Braggs 1913 ihren Ausgang nahmen und zu den automatisierten Röntgendiffraktometern und Photometern von heute führten, wurden immer umfangreichere Strukturprobleme bearbeitet, was sehr deutlich in der Zahl der zu bestimmenden Parameter zum Ausdruck kommt. Diese Zahl nahm in etwa fünf Jahrzehnten von 2 auf 10 000 zu (Bragg 1962). Die komplizierter werdenden Probleme erforderten wirkungsvollere Methoden zur Lösung des Phasenproblems. So wurden in diesem Zeitraum eine Reihe von analytischen und experimentellen Verfahren entwickelt (Ewald 1962); das erfolgreiche Zusammenwirken von Experiment und Theorie findet seine Bestätigung in dem Aufschwung, den die Strukturanalyse in den vergangenen Jahren nahm.

Die Vielzahl der mit den analytischen Methoden zu erfassenden Parameter - jedes Atom im Molekülverband wird durch 4 bis 9 Ortskoordinaten und Impulsmittelwerte festgelegt - zwingt zu einer neuen Form der Darstellung in allgemeineren Koordinaten, zumal eine Darstellung durch Atomkoordinaten fragwürdig ist, solange die atomare Auflösung noch nicht erreicht ist. Ansätze zu einer Verallgemeinerung der Darstellung wurden von Diamond (1958) und Scheringer (1968) vorgeschlagen. Vor einer Weiterentwicklung der analytischen Phasenbestimmungsverfahren sollte eine Diskussion der Darstellungsformen stehen. Es sollte versucht werden eine Darstellungsform zu finden, die möglichst viel von der bekannten chemischen Information über in-

teratomare Abstände, Winkel und ähnliches in das Ausgangsmodell einzubauen erlaubt. Auf diese Weise sollte es gelingen, die im Beugungsbild enthaltene redundante Information zur Festlegung von Phasenbeziehungen zu nutzen.

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Form der Beschreibung von Strukturen durch Sätze von Dichte- und Verschiebungswellen eingeführt. In dieser Darstellung wird das Beugungsbild durch eine im Vergleich zur Zahl der Atome geringe Zahl von Parametern beschrieben.

Die Arbeit, in der das Verfahren für eindimensionale Strukturen entwickelt wird, gliedert sich in drei Teile, deren erster sich mit der Analyse von Beugungsbildern beschäftigt, die durch Streuung von Strahlen an gleichen Streuzentren entstehen. Im zweiten Teil wird die Beugung an verschiedenen Streuzentren diskutiert und damit ein erster Schritt in Richtung der Analyse von reellen Strukturen getan. Erste, orientierende Vorschläge für die Untersuchung von dreidimensionalen Strukturen werden im dritten Teil entwickelt. Der Schwerpunkt der Ausführungen liegt auf der Darstellung des eindimensionalen Falles. Diese Arbeit soll im wesentlichen den Nachweis erbringen, daß die hier entwickelte Form der Beschreibung mit ihren neuen Gesichtspunkten für die Darstellung von Strukturen bei einer Anwendung im Fall der Analyse von dreidimensionalen Strukturen Aussicht auf Erfolg verspricht. Die hier entwickelten Ideen sollen die Richtung für weitere Untersuchungen an dreidimensionalen Strukturen vorzeichnen. Aus diesem Grund wurde eine erschöpfende Diskussion des eindimensionalen Falles unterlassen, die in ihrer Anwendbarkeit sehr eingeschränkt wäre.

Die Grundidee dieser Arbeit, die Darstellung von Strukturen durch Dichte- und Verschiebungswellen, wurde von Jagodzinski nach der Analyse von Satellitenbeugungsdiagrammen entwickelt. Sie entstand durch die Anwendung von Auswertemethoden, die

bei der Analyse von fehlgeordneten Kristallen erfolgreich sind, auf Probleme der Analyse von Idealkristallen. Ihre Entstehung zeigt, wie sich beide Problemkreise ergänzen können.

1. Die Verschiebungswelle (Analyse von Strukturen aus gleichen Atomen)

1.1 Übersicht

Ein wesentliches Ergebnis der Theorie der Satellitenreflexe (Korekawa 1967) besteht in der Tatsache, daß die Intensität von Satellitenreflexen im Beugungsbild in vielen Fällen durch einen Parameter in guter Näherung beschrieben werden kann. Das zunächst sehr unübersichtliche Beugungsdiagramm, in dem die Hauptreflexe von mehreren Satellitenreflexen begleitet werden, wird in dieser Darstellung überschaubar und kann quantitativ ausgewertet werden. Ein solches Beugungsdiagramm entsteht, wenn einzelne Atome aus ihrer Ausgangslage periodisch verschoben sind. Dadurch wird der Schwerpunkt der Elektronendichteverteilung von einer Elementarzelle zur nächsten verändert; im Kristall entsteht eine Überstruktur mit der Periode der Schwerpunktverschiebung. Die so modulierte Elektronendichteverteilung führt zu den im Beugungsbild beobachteten Satellitenreflexen. Die Verlagerung des Schwerpunktes der Elektronendichteverteilung wird durch die "Verschiebungswelle" beschrieben; sie legt für jede Elementarzelle fest, wie die Lage des Schwerpunktes durch die Überstruktur verändert wird.

Diese in der Satellitentheorie erfolgreich verwendete Beschreibung der Überstruktur übertragen wir auf die Strukturanalyse des Idealkristalls: der Elementarzelle dort entspricht ein einzelnes Atom im Idealkristall, der Periode der Überstruktur entspricht die Gitterperiode. Es liegt auf der Hand, daß wir bei der Beschreibung der Atomlagen in der Elementarzelle nicht mit dem in der Satellitentheorie verwendeten, einfach harmonischen Ansatz für die Verschiebungswelle auskommen werden. Wir werden die Welle daher durch ihre Fourierreihe darstellen.

Den verwendeten mathematischen Formalismus werden wir durch Beispiele erläutern. Die Durchrechnung der Beispiele brachte

im Verlauf der Arbeit eine Vielzahl von Anregungen, die zur Weiterentwicklung der analytischen Überlegungen führten. Sie sind daher ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit.

In diesem ersten Abschnitt bauen wir die Modellstrukturen aus punktförmigen, gleichschweren Atomen auf, die zu einer geraden Kette verschiedener Maschenweite zusammengefügt werden. Dieses eindimensionale Modell weist eine gewisse Ordnung auf und unterscheidet sich von einer rein statistischen Anordnung der Atome auf einer Geraden durch den vorgegebenen Mindestabstand der Atome und durch die gleichen interatomaren Abstände innerhalb der Kettenteile. Auf dieses Modell wurden wir geführt, weil für organische Strukturen bestimmte, immer wiederkehrende Abstände charakteristisch sind.

Die Untersuchungen an Modellstrukturen aus punktförmigen, gleichschweren Atomen, die in geraden Ketten angeordnet sind, stellt eine Einschränkung gegenüber den in der Natur vorkommenden Strukturen dar. Mit der Tragweite dieser Einschränkungen wollen wir uns zunächst befassen.

Punktatom Modell:

In den Gleichungen zur Bestimmung des Strukturfaktors wird die endliche Ausdehnung der Atome über den Atomformfaktor berücksichtigt. Bei rotationssymmetrischen Atomen ist der Formfaktor nur von $\sin \theta/\lambda$, d. h. vom Abstand des reziproken Gitterpunktes vom Ursprung, abhängig. Bei qualitativer Betrachtung ähneln die Formfaktorkurven Gaußfunktionen sehr (Lonsdale 1962). Näherungsweise läßt sich der funktionale Zusammenhang durch eine Summe von 2 Gaußfunktionen beschreiben (Vand u. a. 1957, Cromer u. a. 1968).

$$f_j(|h|) = A e^{-a h^2} + B e^{-b h^2} + C \quad 6.1$$

In erster Näherung läßt sich diese Beziehung zu

$$f_j(|\underline{h}|) = N_j e^{-a|\underline{h}|^2} \quad 7.1$$

vereinfachen, wobei N_j die Zahl der Elektronen des Atoms bedeutet. Diese Näherung ist für die Strukturfaktorberechnung mit der Genauigkeit, die wir für unsere Überlegungen brauchen, ausreichend. Der Strukturfaktor $F(\underline{h})$ wird - abgesehen von Temperatureffekten - nach folgender Gleichung berechnet:

$$F(\underline{h}) = \sum_j f_j(|\underline{h}|) e^{2\pi i \underline{h} \cdot \underline{x}_j} \quad 7.2$$

Der konstante, nur vom Beugungswinkel θ abhängige Faktor kann aus der Gleichung herausgezogen werden:

$$F(\underline{h}) = e^{-a|\underline{h}|^2} \sum_j N_j e^{2\pi i \underline{h} \cdot \underline{x}_j} \quad 7.3$$

Damit sind die Strukturfaktoren, die aus endlich ausgedehnten Atomen berechnet werden, gegenüber dem Punkttatom Modell nur mit einem Dämpfungsfaktor zu versehen. Diese Dämpfung läßt sich durch Multiplikation mit einer geeigneten Gaußfunktion rückgängig machen.

Zu einem ganz ähnlichen Ergebnis führt die Einführung unitärer Strukturfaktoren und unitärer Formfaktoren (Harker, Kasper 1948, Woolfson 1961). Bei punktförmigen Atomen ist der Atomformfaktor als Fouriertransformierte einer δ -Funktion konstant.

Der unitäre Formfaktor ist definiert als

$$n_j(\underline{h}) = \frac{f_j(|\underline{h}|)}{\sum_i f_i(|\underline{h}|)} \quad 7.4$$

Bei gleichen Atomen ist der Wert n_j unabhängig von $|\underline{h}|$, damit sind die aus den unitären Formfaktoren bestimmten Strukturfaktoren identisch mit den Strukturfaktoren des Punkttatom Modells. Im Fall verschiedener Atome ergeben sich zwischen den Strukturfaktoren aus dem Punkttatom Modell und

den unitären Strukturfaktoren geringe Unterschiede. Woolfson (1961) beschreibt Methoden, die von den beobachteten Intensitäten zu den Beträgen der unitären Strukturfaktoren führen, so daß in guter Näherung auch die aus dem Punktmodell bestimmten Strukturfaktoren der experimentellen Messung zugänglich sind. Daher bedeutet die Einführung punktförmiger Atome keine Einschränkung der Allgemeinheit.

Atome mit gleichem Streuvermögen:

Zur Vereinfachung der analytischen Darstellung haben wir in Teil 1 diese Bedingung eingeführt. Sie soll dazu dienen, den grundsätzlichen Vorgang deutlich zu machen; wir werden diese Einschränkung im Teil 2 fallen lassen.

Eindimensionale Strukturen:

In dieser Arbeit soll die Wirksamkeit und Anwendbarkeit der Darstellung von Strukturen durch Dichte- und Verschiebungswellen nachgewiesen werden. Dabei sollen diejenigen prinzipiellen Probleme gelöst werden, die sowohl bei eindimensionalen wie bei dreidimensionalen Strukturen auftreten. Die für den dreidimensionalen Fall charakteristischen Probleme werden hier nicht behandelt; die Bearbeitung des eindimensionalen Falles soll als Ausgangspunkt für die Behandlung des dreidimensionalen Falles dienen.

1.2 Die Eigenschaften der Verschiebungswelle

1.2.1 Einführung des Verschiebeoperators

Wir gehen aus von einer homogenen, aus Punktladungen zusammengesetzten Verteilung $\varrho_0(\frac{x}{M})$, in der jeder Stützpunkt ein Elektron repräsentieren soll (Abb. 1a). Verschieben wir die einzelnen Stützpunkte längs der x-Achse um die durch die Verschiebungsfunktion gegebenen Beträge $s(x)$ (Abb. 1b), dann erhalten wir die in Abb. 1c dargestellte Ladungsverteilung. Aus der zunächst homogenen Verteilung entstanden durch Anwen-

derung des Verschiebeoperators 2 Ladungsschwerpunkte mit verschiedener Elektronenzahl, die wir - soweit es die Methoden der Röntgenstrukturanalyse betrifft - als Atome mit den Streuvermögen n_1 und n_2 ansprechen können. Mit der dargestellten Verschiebungsfunktion haben wir somit aus einer homogenen Ladungsverteilung 2 Atome erzeugt.

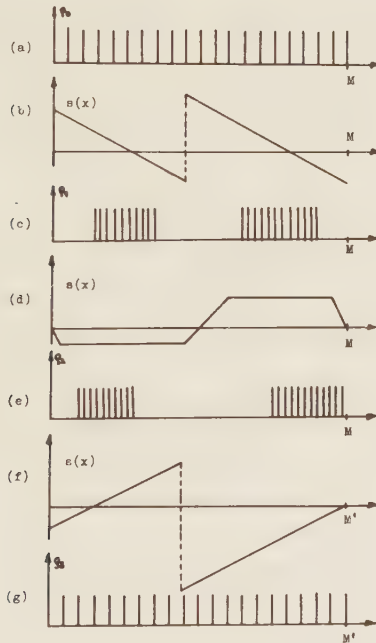


Abb. 1

"Erzeugung" und "Vernichtung" von Atomen durch den Verschiebeoperator

Wenden wir auf diese Dichteverteilung den Verschiebeoperator aus Abb. 1d an, dann entsteht die Verteilung ϱ_2 , in der die beiden Ladungsschwerpunkte ihre relative Lage verändert haben. Der Prozeß des Zusammenziehens von Ladungen zu einem Atom kann rückgängig gemacht werden, wenn wir auf die Ladungsverteilung den Operator aus Abb. 1f anwenden. (Dabei ist zu beachten, daß dieser Operator an den Stützpunkten mit dem Abstand $1/M'$ definiert ist).

Durch Anwendung dieses Operators haben wir die Atome aufgelöst. Zu bemerken ist bei dieser anschaulichen Darstellung der Wirkung des Verschiebeoperators, daß wir bei den Beispielen jedem Elektron einen Stützpunkt zugeordnet haben, ein Atom also durch Zusammenziehen mehrerer Stützpunkte entstand. Somit lassen sich mit der Verschiebungsfunktion auch Zusammenhänge erfassen, in die die Ladungsverteilung um den Atomkern eingeht. Diese Möglichkeit wird hier jedoch nicht weiter diskutiert. Im folgenden repräsentiert jeder Stützpunkt 1 Atom und wir benutzen den Verschiebeoperator nur um die relative Lage der Atome zu verändern.

In Abb. 2 haben wir eine Atomanordnung φ dargestellt, die aus einer äquidistanten Verteilung von Punktladungen durch die Verschiebungsfunktion s erzeugt wird. Dieses Beispiel

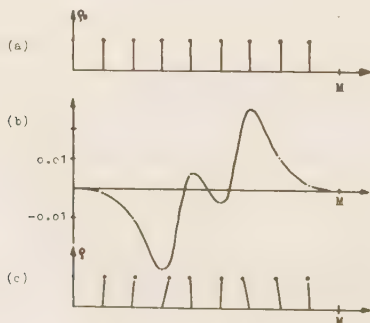


Abb. 2

Modellstruktur mit 8 Punktatomen

wurde erstmals von Sayre (1952) bei der Einführung seiner Phasenbestimmungsmethode angegeben. Um die Atomanordnung festzulegen, müssen wir die Verschiebungsbeträge an den Stützpunkten kennen. Der Verlauf der Funktion zwischen den Stützpunkten ist frei wählbar. Wir ergänzen die Funktion so, daß eine möglichst glatte Verbindungskurve entsteht.

1.2.2 Die analytische Darstellung der Verschiebungsfunktion

Die Verschiebungsfunktion ist mit der Länge der Elementarzelle periodisch; sie gibt an jedem Stützpunkt den Abstand des zugehörigen Atoms an:

$$s\left(\frac{k}{M}\right) = \Delta x_k = x_k - \frac{k}{M} \quad 11.1$$

Wir stellen sie durch eine Fourierreihe dar:

$$s\left(\frac{k}{M}\right) = \sum_{n=0}^{M-1} A_n^M e^{2\pi i \frac{kn}{M}} \quad 11.2$$

Die Fourierkoeffizienten bestimmen wir durch Rücktransformation:

$$A_n^M = \frac{1}{M} \sum_{k=0}^{M-1} s\left(\frac{k}{M}\right) e^{-2\pi i \frac{kn}{M}} \quad 11.3$$

Die durch diese Fourierreihe festgelegte, periodische Funktion bezeichnen wir als Verschiebungswelle. In der eindimensionalen Darstellung handelt es sich immer um Verschiebungen in der Fortpflanzungsrichtung der Welle, also um longitudinale Wellen. Im dreidimensionalen Fall sind daneben auch transversale Komponenten möglich.

Da die Funktion $s(x)$ überall reell ist, muß in der Reihenentwicklung zu jedem Fourierkoeffizienten A_n^M ein zugehöriger konjugiert komplexer Wert enthalten sein. Aus Gleichung 11.3 entnehmen wir:

$$A_{M-n}^M = \sum_{k=0}^{M-1} s\left(\frac{k}{M}\right) e^{-2\pi i \frac{k}{M}(M-n)} = A^{*M} \quad 12.1$$

Den M Verschiebungswerten sind damit M/2 komplexe Fourierkoeffizienten zugeordnet und die Reihe läßt sich vereinfachen:

$$s(x) = \sum_{k=0}^{M/2} A^M e^{2\pi i k x} + A^{*M} e^{-2\pi i k x} \quad 12.2$$

Neben dieser Darstellung werden wir eine rein reelle Darstellung verwenden, die wir wegen der antisymmetrischen Verschiebungsfunktion bei zentrosymmetrischen Strukturen als Sinusreihe entwickeln wollen:

$$s(x) = \sum_{k=0}^{M/2} S_k^M \sin(2\pi k x + \varphi_k^M) \quad 12.3$$

Sie folgt aus der Darstellung 11.3 durch Zerlegung der komplexen A_n^M in Betrag und Phasenanteil.

1.2.3 Mittelwert und Konvergenzverhalten der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion

Von entscheidender Bedeutung für die Anwendbarkeit der Methode ist die Größenordnung der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion und ihr Konvergenzverhalten. Um zu einer Abschätzung des Mittelwertes der Fourierkoeffizienten zu gelangen, gehen wir von Gleichung 11.3 aus. Wir bilden den Ausdruck:

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{M-1} A_k^M \cdot A_k^{*M} &= \sum_k \left\{ \frac{1}{M} \sum_{k=0}^{M-1} \Delta x_k e^{-2\pi i \frac{k_k}{M}} \right\} \left\{ \frac{1}{M} \sum_k \Delta x_k e^{2\pi i \frac{k_k}{M}} \right\} \\ &= \frac{1}{M} \sum_k \Delta x_k^2 \end{aligned} \quad 12.4$$

Wegen der endlichen Ausdehnung der Atome in einem Kristall können wir in unserem Punktmodell einen gewissen Abstand Δ vorgeben, den die Punktatome nicht unterschreiten können.

Die maximale Verschiebung bei vorgegebenem Mindestabstand ergibt sich aus dem Spielraum, der dem letzten Atom der Kette bleibt, wenn wir alle übrigen Atome im Mindestabstand aneinanderreihen:

$$\Delta x_{\max} = 1 - M \cdot \Delta \quad 13.1$$

Diesen Betrag setzen wir in die Gleichung 12.3 ein und erhalten damit eine Abschätzung für die A_n^M :

$$\sum_{k=0}^{M-1} A_k^M \cdot A_n^{*M} \leq \frac{1}{M} \sum_0^{M-1} \Delta x_{\max}^2 = (1 - M\Delta)^2 \quad 13.2$$

Um aus diesem Ergebnis eine Abschätzung des Mittelwertes

$$\bar{A} = \frac{1}{M} \sum_0^{M-1} |A_k| \quad 13.3$$

zu erhalten, benutzen wir die Beziehung

$$\bar{A}^2 \leq \frac{1}{M} \sum_0^{M-1} A_k^M \cdot A_n^{*M} \quad 13.4$$

Für $\bar{A}$ erhalten wir damit folgende Abschätzung:

$$|\bar{A}| \leq \frac{1}{\sqrt{M}} (1 - M \cdot \Delta) \quad 13.5$$

Der Mindestabstand Δ liegt zwischen den Grenzen 0, wenn die Atome beliebig nahe aneinanderrücken können, und $1/M$, wenn jedes Atom auf einem Stützpunkt liegt. In diesem Fall verschwindet die Verschiebungsfunktion und ihre Fourierreihe:

$$|\bar{A}| \leq \frac{1}{\sqrt{M}} \left(1 - \frac{M}{M}\right) = 0 \quad 13.6$$

Ist kein Mindestabstand vorgegeben, dann gilt:

$$|\bar{A}| \leq \frac{1}{\sqrt{M}} \quad 13.7$$

Nehmen wir einen Mindestabstand von $\frac{1}{4M}$ an, dann ergibt sich:

$$|\bar{A}| \leq \frac{3}{4\sqrt{M}} \quad 14.1$$

Mit zunehmendem Mindestabstand wird die mittlere Größe der Fourierkoeffizienten kleiner.

Um einen Überblick über das Dämpfungsverhalten der Fourierkoeffizienten zu erhalten, interpolieren wir die Funktion zwischen den Stützpunkten durch ein Polynom:

$$s(x) = \sum_{k=0}^{M-1} p_k x^k \quad 14.2$$

Führen wir von dieser Funktion eine Fouriertransformation aus, dann erhalten wir als Beziehung für die Koeffizienten der Reihe:

$$A_m = \int_0^1 \sum_{k=0}^{M-1} p_k x^k e^{2\pi i m x} dx \quad 14.3$$

Nach schrittweiser partieller Integration erhalten wir:

$$A_m = \sum_{k=0}^{M-1} \frac{s^k(1) - s^k(0)}{(2\pi i m)^{k+1}} \quad 14.4$$

wenn $s^k(x)$ die k -te Ableitung der Funktion $s(x)$ ist.

Die Dämpfung der Fourierkoeffizienten ist demnach umso stärker, je glatter die interpolierende Kurve ist. Da wir einen Anschluß der Kurve an den Stellen 0 und 1 immer erreichen können, verschwindet $s^0(0) - s^0(1)$, d. h. die Fourierkoeffizienten sind mindestens mit $1/(2\pi i m)^2$ gedämpft. Setzen wir die Funktion $s(x)$ zwischen den Stützpunkten aus Stücken von Parabeln zusammen, dann gilt obige Rechnung mit geänderten Grenzen des Integrals. Bei einem Anschluß der Endpunkte der Parabelbögen erhalten wir wieder eine Dämpfung proportional $1/m^2$.

Auf dem in diesem Abschnitt abgeleiteten Dämpfungsverhalten der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion beruht die hier ausgeführte Methode entscheidend. Wenn wir nachweisen können, daß eine näherungsweise Beschreibung der zu untersuchenden Struktur durch N ($N \ll M$) Koeffizienten möglich ist, dann haben wir das Problem der Bestimmung von M Atomlagen auf die Bestimmung von N Fourierkoeffizienten zurückgeführt und je nach Verhältnis von N zu M das Problem vereinfacht.

Bisher haben wir allgemeine Aussagen über den Mittelwert der Fourierkoeffizienten und deren Abhängigkeit von der Ordnung gewonnen. Aussagen über die Größe einzelner Fourierkoeffizienten können wir nur aus Modellstrukturen ableiten. Daher wollen wir uns im Folgenden anhand einiger eindimensionaler Modellstrukturen einen Überblick über das Dämpfungsverhalten verschaffen.

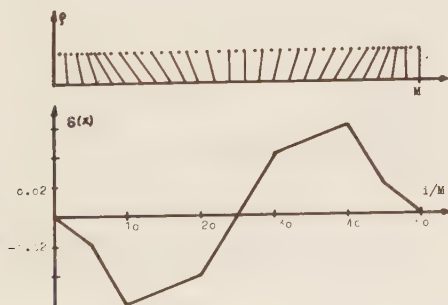


Abb. 3

Atomlagen und Verschiebungsfunktion für Modellstruktur aus 50 Punktatomen in zentrosymmetrischer Anordnung

In Abb. 3 haben wir aus 50 Atomen eine zentrosymmetrische Struktur zusammengestellt. Die Verschiebung der Atome ist durch die Verbindung des Atoms mit dem zugehörigen Stützpunkt angedeutet. Die maximale Verschiebung beträgt 0.06 (in Einheiten der Elementarzelle), der Mindestabstand der Atome 0.012. Nach Gleichung 13.5 sind die A_n^M im Mittel kleiner als 0.056. Bei einer Berechnung der Fourierkoeffizienten stellt sich heraus, daß sämtliche A_n^M kleiner als dieser Mittelwert sind. Die oben abgeleitete Abschätzung für den Mittelwert der A_n^M ist demnach sehr grob und wir können in der Praxis mit kleineren Mittelwerten rechnen.

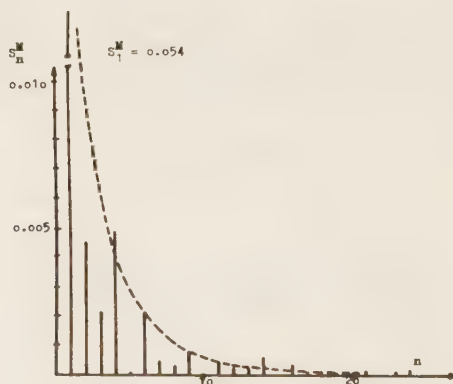


Abb. 4 Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion als Funktion der Ordnungen für die Modellstruktur aus 50 Atomen in zentrosymmetrischer Anordnung

Der Abfall der Größe der Fourierkoeffizienten mit der Ordnung ist in Abb. 4 dargestellt. Zum Vergleich ist die Funktion $1/n^2$ eingezeichnet, die die Dämpfung deutlich erkennen läßt. Daß dieser Verlauf kein Sonderfall ist, wollen wir an einem Beispiel zeigen, in dem 50 Atome in die Elementar-

zelle gepackt wurden. Wie im vorhergehenden Beispiel haben wir die Struktur aus Ketten mit verschiedener Gliedlänge zusammengesetzt; der Mindestabstand beträgt 0,017, die maximale Verschiebung 0,05. Damit ist der Mittelwert der A_n^M kleiner als 0,021. Wie im vorhergehenden Beispiel liegen wieder sämtliche Fourierkoeffizienten unter dieser Grenze. Auch das Dämpfungsverhalten ist ganz ähnlich wie bei dem vorhergehenden Beispiel. Die Lagen der Atome sind für beide Modelle in Tabelle 1 zusammengestellt. Die starke Dämpfung der Fourierkoeffizienten läßt die Erwartung zu, daß die Verschiebungsfunktion bereits durch die ersten 4 bis 6 Fourierkoeffizienten ausreichend gut beschrieben wird. Das würde der von uns angestrebten Reduktion der Zahl der Parameter entsprechen.

1.3 Die Bestimmung der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion aus den Struktur Faktoren

In diesem Abschnitt wollen wir den Zusammenhang der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion mit den Fourierkoeffizienten der Elektronendichteverteilung, den Struktur Faktoren bestimmen. Aus dem aufgestellten Gleichungssystem leiten wir Beziehungen für die Bestimmung der S_n^M aus den Intensitätswerten ab. Das ist ein erster Schritt zur Lösung des Strukturproblems. In den nachfolgenden Teilen dieses Abschnitts entwickeln wir Methoden zur analytischen Bestimmung der Fourierkoeffizienten, deren Wirksamkeit wir an einzelnen Beispielen demonstrieren.

1.3.1 Die Strukturfaktorgleichungen

Der Strukturfaktor einer eindimensionalen Elektronendichteverteilung $\rho(x)$ ist durch die Gleichung

$$F(h) = \int_0^1 \rho(x) e^{2\pi i h x} dx \quad 17.1$$

50 Atome mit Symmetriezentrum Beispiel 502			50 Atome ohne Symmetriezentrum Beispiel 504	
i	X(i)	X(M-i)	X(i)	X(M-i)
0	0.000	1.000	0.000	1.000
1	0.016	0.984	0.018	0.981
2	0.032	0.968	0.036	0.962
3	0.048	0.952	0.054	0.943
4	0.064	0.936	0.072	0.924
5	0.080	0.920	0.090	0.905
6	0.092	0.908	0.108	0.886
7	0.104	0.896	0.126	0.867
8	0.116	0.884	0.144	0.848
9	0.128	0.872	0.162	0.824
10	0.140	0.860	0.180	0.800
11	0.162	0.838	0.193	0.776
12	0.184	0.816	0.214	0.752
13	0.206	0.794	0.231	0.728
14	0.228	0.772	0.248	0.704
15	0.250	0.750	0.265	0.680
16	0.272	0.728	0.282	0.656
17	0.294	0.706	0.299	0.632
18	0.316	0.684	0.316	0.608
19	0.338	0.662	0.333	0.584
20	0.360	0.640	0.350	0.560
21	0.388	0.612	0.371	0.539
22	0.416	0.584	0.392	0.518
23	0.444	0.556	0.413	0.497
24	0.472	0.528	0.436	0.476
25	0.500		0.455	

Tab. 1

Atomlagen für die beiden Modell-
strukturen mit je 50 Atomen

gegeben. Ist die Dichteverteilung periodisch (Periode = 1) und setzt sich die Anordnung aus M punktförmigen, gleichen Atomen mit dem Streuvermögen 1 zusammen, dann gilt:

$$F(k) = \sum_{k=0}^{M-1} e^{2\pi i k x_k} \quad 19.1$$

Den Ort des k-ten Atoms x_k beschreiben wir durch seinen Abstand Δx_k vom k-ten Stützpunkt:

$$\Delta x_k = x_k - \frac{k}{M} \quad 19.2$$

Diese Abstände legen die Verschiebungsfunktion $S(x)$ fest, die wir nach Gleichung 12.2 durch ihre Fourierreihe beschreiben:

$$S\left(\frac{k}{M}\right) = \Delta x_k = \sum_{n=0}^{M-1} S_n^M \sin\left(\frac{2\pi k n}{M} + \varphi_n^M\right) \quad 19.3$$

Der Zusammenhang der Verschiebungsfunktion mit den Strukturfaktoren ist somit durch die Beziehung

$$F(k) = \sum_{k=0}^{M-1} \exp\left(2\pi i k \left(\frac{k}{M} + \sum_{n=0}^{M-1} S_n^M \sin\left(\frac{2\pi k n}{M} + \varphi_n^M\right)\right)\right) \quad 19.4$$

gegeben. Um die Summation über k herauszuziehen, zerlegen wir den Exponentialterm in Besselfunktionen nach der Beziehung (Magnus u. a. 1966)

$$e^{iz \sin \xi} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(z) e^{in\xi} \quad 19.5$$

Damit erhalten wir eine Summe von Produkten von Besselfunktionen:

$$\begin{aligned} F(k) &= \sum_{k=0}^{M-1} e^{2\pi i k \frac{k}{M}} \prod_{n=1}^{M/2} \sum_{p_n=-\infty}^{\infty} J_{p_n}(2\pi k S_n^M) e^{ip_n\left(\frac{2\pi k n}{M} + \varphi_n^M\right)} \\ &= \sum_{\{p\}} \sum_{k=0}^{M-1} e^{2\pi i \frac{k}{M} (k + \sum p_n)} \cdot \prod_{n=1}^{M/2} J_{p_n}(2\pi k S_n^M) e^{ip_n \varphi_n^M} \\ &= M \sum_{\{p\}} \cdot \prod_{n=1}^{M/2} J_{p_n}(2\pi k S_n^M) e^{ip_n \varphi_n^M} \end{aligned} \quad 19.6$$

Die Summation läuft über alle Sätze $\{p\}$, die mit der Nebenbedingung 20.1 verträglich sind:

$$\begin{aligned} k + \sum n p_n &= 0 \bmod (M) \\ -\infty &< p_n < \infty \end{aligned} \quad 20.1$$

Mit dieser Gleichung für die Berechnung der Strukturfaktoren ist keine Vereinfachung gegenüber 19.1 erreicht. Erst bei Berücksichtigung der Dämpfungseigenschaften der S_n^M wird eine solche möglich. Ist das Argument der Besselfunktion klein, dann kann man in der Reihenentwicklung für die Besselfunktion (Jahnke u. a. 1960)

$$J_p(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(z/2)^{p+n}}{n!(p+n)!} \quad 20.2$$

die Reihe nach dem ersten Glied abbrechen und erhält:

$$J_p(z) = \frac{(z/2)^p}{p!} \quad 20.3$$

Die Zahl der zu berücksichtigenden Ordnung der Besselfunktion wird nach dieser Beziehung für kleine Argumente stark beschränkt. In einigen Fällen wird die Beschränkung

$$-1 \leq p_n \leq 1 \quad 20.4$$

ausreichen.

Ziehen wir jeweils die nullte Ordnung der Besselfunktion aus dem Produktterm heraus, dann erhalten wir:

$$F(k) = M \cdot \prod_{n=1}^{M/2} J_0(2\pi k S_n^M) \cdot \sum_{\{p\}} \prod \frac{J_{p_n}(2\pi k S_n^M) e^{i p_n \gamma_n^M}}{J_0(2\pi k S_n^M)} \quad 20.5$$

Wir zerlegen die Summe in Teilsummen, in denen 1, 2, 3 usw. Werte der p_n von 0 verschieden sind:

$$F(h) = M \cdot \prod F_0(2\pi h S_n^M) \cdot \left\{ \frac{F_1(2\pi h S_h^M) e^{-i\psi_h^M}}{F_0(2\pi h S_h^M)} + \right. \\ \left. + \sum \frac{F_{p_i}(2\pi h S_i^M)}{F_0(2\pi h S_i^M)} \frac{F_{p_j}(2\pi h S_j^M)}{F_0(2\pi h S_j^M)} e^{i(p_i \varphi_i + p_j \varphi_j)} \right. \\ \left. + \text{Produkte h\"oherer Ordnung} \right\} \quad 21.1$$

Solange das Argument der Besselfunktion $2\pi h S_n^M \ll 1$ ist, geht der Term nur mit der nullten Ordnung der Besselfunktion in die Produktbildung ein und wird über den konstanten Faktor vor der Klammer berücksichtigt. Daraus wird deutlich, daß für die niedrigen Ordnungen des Strukturfaktors die größten Fourierkoeffizienten entscheidend sind.

1.3.2 Die nullte Näherungslösung

Zu den einzelnen Näherungen gelangen wir, wenn wir die Summation in der Gleichung 21-1 nach der n-ten Teilsumme abbrechen. In der nullten Näherung ist nur 1 p_i von 0 verschieden. Nach der Nebenbedingung 20.1 muß gelten:

$$i p_i + h = 0 \pmod{M}.$$

Wir wählen als Lösung $p_h = -1$. Damit erhalten wir für die nullte Näherung:

$$F(h) = M \cdot \prod F_0(2\pi h S_n^M) \cdot \frac{F_1(2\pi h S_h^M) e^{-i\psi_h^M}}{F_0(2\pi h S_h^M)} \quad 21.2.$$

In dieser Näherung wird der enge Zusammenhang der Phase des Strukturfaktors

$$F(h) = |F(h)| e^{-i\psi_h} \quad 21.3$$

mit der Phase des h-ten Fourierkoeffizienten deutlich:

$$\psi_h = \frac{\pi}{2} - \varphi_h \quad 21.4$$

Daß in gewissen Fällen bereits diese Näherung zur Bestimmung einer Struktur ausreicht, wollen wir an dem von Sayre (1952) angegebenen Beispiel demonstrieren. Dieses Beispiel ist in Abb. 2 dargestellt.

n, h	Strukturfaktor		Fourierkoeff. Näherung		Fourierkoeff. exakter Wert	
	F(h)	x(h)	S _n ⁸	ψ _n	S _n ⁸	ψ _n
1	0.41	π	0.015	0	0.01536	0
2	0.48	0	0.0085	π	0.00619	π
3	0.30	0	0.0035	π	0.00628	π

Tab. 2

Modellstruktur aus 8 Punktatomen in zentrosymmetrischer Anordnung. Übersicht über die Strukturfaktoren F(h) und die Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion S_n⁸ (nullte Näherung und exakte Lösung).

In der Spalte 1 der Tabelle 2 sind die ersten 3 Strukturfaktoren dieses Modells mit ihren Phasen angegeben, aus denen wir die ersten 3 Fourierkoeffizienten nach Gleichung 21.2 bestimmt haben. Qualitativ stimmen diese Werte gut mit den in Spalte 3 angegebenen, exakten Werten überein. Die aus den Parametern der nullten Näherung bestimmten Atomlagen liefern ein Ausgangsmodell für den letzten Schritt der Strukturbestimmung. Dieser Schritt besteht in der Verfeinerung der Lagenparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate. Diese Methode besteht - für den Fall der Strukturanalyse - in einer Linearisierung der Strukturfaktorgleichung und wird in der Strukturanalyse sehr vielfältig angewendet:

$$\Delta F^2(h) \approx dF^2 = \sum_i \frac{\partial F^2(h)}{\partial x_i} \Delta x_i = F_o^2(h) - F_c^2(h) \quad 22.1$$

Die Differenz zwischen der beobachteten Strukturamplitude |F_o(h)| und berechnetem Strukturfaktor F_c(h) wird minimiert. (Dem Experiment zugänglich ist nur der Betrag des Strukturfaktors, daher wird nach F² oder |F| verfeinert.)

$$\sum_k F_o^2(a) - F_c^2(a) = \min \quad 23.1$$

Es leuchtet ein, daß die gewaltsame Linearisierung der Strukturfaktorgleichungen durch die Beziehung 22.1 nur dann sinnvoll ist, wenn die Modellparameter x_i schon sehr gut mit den wahren Atompositionen übereinstimmen. Um dem nichtlinearen Zusammenhang zwischen Strukturfaktor und Atomlagen Rechnung zu tragen, wird das Verfahren iteriert. Konvergenz ist nur bei genügend genauen Ausgangsparametern zu erwarten.

Verwenden wir als Ausgangsparameter für das untersuchte Beispiel die aus der nullten Näherung bestimmten Atomlagen, dann erhalten wir nach 2 Zyklen der Verfeinerung eine sehr gute Übereinstimmung, die sich in einem kleinen Fehlerquadrat ausdrückt:

$$R = \frac{\sum_k |F_o^2 - F_c^2|}{\sum_k F_o^2}$$

Dieser R-Wert nimmt in 2 Zyklen von 0.24 auf 0.01 ab. Damit sind die Atomlagen dieser Struktur bestimmt.

Zur Lösung dieser Struktur haben wir die ersten 3 Phasen der Strukturfaktoren als gegeben vorausgesetzt. Eine von diesen Phasen ist frei wählbar; sie legt den Ursprung des Koordinatensystems fest. Die Vorzeichen der beiden anderen Strukturfaktoren hat man unter 4 möglichen Kombinationen auszuwählen. Es würde im Prinzip keine Schwierigkeiten bereiten, diese 4 Möglichkeiten durchzurechnen und so zur richtigen Struktur zu gelangen. Darüberhinaus gibt es Möglichkeiten, die Zahl der Vorzeichenvorschläge einzuschränken, wie im nächsten Teil gezeigt wird.

1.3.3 Phasenbestimmung

Das Auflösungsvermögen bei Beugungsexperimenten nimmt zu mit der Zahl der berücksichtigten Strukturfaktoren. Dies kann in

einfacher Weise durch Multiplikation des reziproken Gitters mit einer geeigneten Gaußfunktion gezeigt werden. Der Multiplikation entspricht im Kristallraum die Faltung mit einer Gaußfunktion der reziproken Halbwertsbreite. Dieser Faltungsprozeß bewirkt eine Verschmierung der Peaks der Elektronendichteverteilung und führt zu der verminderten Auflösung.

Der erste Schritt jeder Strukturbestimmung wird in der Analyse der Struktur mit einem beschränkten Auflösungsvermögen bestehen. In dem Beispiel des vorhergehenden Abschnitts war dieser Schritt durch die drei gegebenen Phasen der ersten Strukturfaktoren vorweggenommen. Sind die Phasen gegeben, dann lassen sich nach der nullten Näherung die Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion in eindeutiger Weise bestimmen. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, wie von diesen Ausgangsparametern ein direkter Weg zur richtigen Struktur führt. In diesem Abschnitt erläutern wir, wie durch die Verschiebungsfunktion die möglichen Phasensätze eingeschränkt werden.

Wegen der freien Ursprungswahl im Kristallraum kann die Phase eines Strukturfaktors frei gewählt werden. Damit ist nach der nullten Näherung der zugehörige Fourierkoeffizient der Verschiebungsfunktion nach Betrag und Phase festgelegt. Dieser legt seinerseits Phasen für sämtliche Strukturfaktoren fest, die noch falsch sein können. Wie weit diese Phasen bereits richtig sind, wollen wir an dem Beispiel mit 50 Atomen in zentrosymmetrischer Lage untersuchen.

h	F(h)	Zahl der berücksichtigten Fourierkoeff.					
		S_1	$S_1 \cdot S_2$	$S_1 \cdot S_3$	$S_1 \cdot S_4$	$S_1 \cdot S_5$	$S_1 \cdot S_6$
1	8.49	8.39	8.51	8.50	8.50	8.50	8.50
2	1.60	2.79	1.50	1.72	1.58	1.58	1.60
3	0.24	1.04	0.04	-0.76	0.23	0.23	0.23
4	-2.34	0.40	-0.12	-0.92	-2.75	-2.75	-2.38
5	-3.76	0.16	-0.07	-0.54	-2.93	-2.93	-3.39
6	-1.42	0.07	-0.02	-0.19	-1.82	-1.82	-1.38

Tab. 3 Strukturfaktoren in Abhängigkeit von der
Zahl der berücksichtigten Fourierkoeffizien-
ten der Verschiebungsfunktion
(Beispiel 50 Atome, zentrosymmetrisch)
 $F(0) = 50$

In Spalte 2 der Tabelle 3 sind die der Messung zugänglichen Strukturamplituden mit den richtigen Phasen eingetragen. Ist der erste Fourierkoeffizient S_1 richtig bestimmt, dann werden die Strukturfaktoren $F(1)$ bis $F(6)$ in Spalte 3 daraus errechnet. Die Phase von $F(2)$ ist durch diese Rechnung bereits richtig festgelegt; damit ist S_2 in Betrag und Phase nach der nullten Näherung bestimmbar. Ist der Näherungswert von S_2 durch geeignete Methoden der Ausgleichsrechnung möglichst genau an den wahren Wert angepaßt, dann legen S_1 und S_2 zusammen die Phasen der Strukturfaktoren $F(1)$ bis $F(6)$ richtig fest (Spalte 4). In diesem speziellen Beispiel ist eine direkte, iterative Bestimmung der Phasen der Strukturamplituden für kleine Werte von h unmittelbar aus dem Beugungsbild möglich. Diese Ausgangsinformation genügt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, zur vollständigen Strukturbestimmung. Die Rechnung mit den genauen Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion S_1 bis S_6 legt die Phasen aller Strukturfaktoren richtig fest, deren Betrag größer 2 % von $F(0)$ ist. Mit diesem Phasensatz läßt sich die Struktur in herkömmlicher Weise über eine Fourieranalyse zur Bestimmung der Elektronendichteverteilung lösen.

Die überraschende Eindeutigkeit der Phasenbestimmung im Bereich geringer Auflösung hängt sicher mit dem speziellen Beispiel zusammen, in dem der Strukturfaktor $F(1)$ erheblich größer als die folgenden ist. Die Bestimmung der Phasen in einem kleinen Bereich um den Ursprung des reziproken Gitters ist in drei Dimensionen wesentlich verschieden von dem eindimensionalen Problem. Daher erscheint die Entwicklung geeigneter Algorithmen für die Phasenbestimmung bei eindimensionalen Strukturen wegen der beschränkten Gültigkeit nicht sinnvoll.

1.3.4 Verbesserung der Ausgangsparameter

1.3.4.1 Erste Näherung

In der nullten Näherung gehen, mit Ausnahme von $p_h = -1$, in den Produktterm von Gleichung 19.6 nur die nullten Ordnungen der Besselfunktion ein; die Wechselwirkung von Fourierkoeffizienten ist nicht berücksichtigt. Das Gleichungssystem für die Bestimmung dieser Parameter kann separiert und gelöst werden. Der Einfluß der Kopplung von Fourierkoeffizienten berücksichtigt die erste Näherung teilweise:

$$F(h) = H \cdot \prod_j J_0(2\pi h S_j^M) \cdot \left\{ \frac{F_1(2\pi h S_h^M) e^{-i\varphi_h}}{J_0(2\pi h S_h^M)} + \sum_{i \neq h} \frac{F_i(2\pi h S_i^M) e^{i p_i \varphi_i}}{J_0(2\pi h S_i^M)} \cdot \frac{F_j(2\pi h S_j^M) e^{i p_j \varphi_j}}{J_0(2\pi h S_j^M)} \right\} \quad 26.1$$

Diese Gleichung läßt sich auflösen, wenn bei der Bestimmung von S_i^M alle S_j^M mit $j < i$ bereits bekannt sind. Wir erhalten:

$$\frac{F_1(2\pi h S_h^M) e^{-i\varphi_h}}{J_0(2\pi h S_h^M)} = \frac{F(h)}{H \cdot \prod_j J_0(2\pi h S_j^M)} - \sum_{j \neq h} \frac{F_j(2\pi h S_j^M) F_p(2\pi h S_p^M)}{J_0(2\pi h S_j^M) \cdot J_0(2\pi h S_p^M)} e^{i(p_i \varphi_i + p_j \varphi_j)}$$

Mit dieser Näherung erreichen wir eine Verbesserung des Wertes für S_h^M . Die numerischen Auswirkungen dieser Näherung wollen wir an dem zentrosymmetrischen Beispiel mit 50 Atomen ausführen. Die Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

h	St.-Faktor		Fourierkoeffizienten d. Versch.-Funktion					
	F(h)	$\psi(h)$	0. Näherung		1. Näherung		exakter W.	
			S_h^{50}	φ_h	S_h^{50}	φ_h	S_h^{50}	φ_h
1	8.40	0	0.0535	π	0.0535	π	0.0542	π
2	1.60	0	0.0052	π	0.0038	0	0.0046	0
3	0.23	0	0.0006	π	0.0011	0	0.0023	0
4	2.34	π	0.0037	0	0.0039	0	0.0050	0
5	3.75	π	0.0041	0	0.0002	0	0.0000	0
6	1.42	π	0.0015	0	0.0015	π	0.0023	π

Tab. 4

Beispiel: 50 Atome, zentrosymmetrisch
Strukturfaktoren und Fourierkoeffizienten
der Verschiebungsfunktion: nullte und
erste Näherung

Die Phase des ersten Strukturfaktors φ_1 ist frei wählbar;
damit ist $F(1) = 8.49$. Aus der Beziehung 21.2 erhalten wir:

$$F_1(2\pi 1 S_1^{50}) e^{-i\varphi_1} = \frac{8.49}{50} \quad 27.1$$

Durch Nachschlagen in einer Tabelle der Besselfunktion finden wir

$$S_1^{50} = 0.0535 \quad \varphi_1 = \pi \quad 27.2$$

In ähnlicher Weise wurden aus den Strukturfaktoren die in Tabelle 4, Spalte 4 und 5 angegebenen Werte ermittelt. Berücksichtigen wir den besonders großen Fourierkoeffizienten S_1^{50} bei der Bestimmung von S_2^{50} , dann ergibt sich mit Gleichung 26.1 folgende Beziehung:

$$\frac{F(2)}{M} = F_1(2\pi 2 S_2^{50}) e^{-i\varphi_2} + F_2(2\pi 2 S_1^{50}) e^{-2i\varphi_1} \quad 27.3$$

Im zentrosymmetrischen Fall ist unabhängig von der Phase φ_i :
 $e^{2i\varphi_i} = 1$. Damit wird aus 27.3 die Beziehung:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_1(2\pi 2S_2) e^{-i\varphi_2} &= -\mathcal{F}_2(2\pi 2S_1) \pm \frac{|F(2)|}{M} \\ &= -0.0573 \pm 0.032 \end{aligned} \quad 28.1$$

Als Phase von S_2^{50} ergibt sich $\varphi_2 = 0$ unabhängig von der Phase φ_2 des Strukturfaktors. Setzen wir den Strukturfaktor $F(2)$ mit dem richtigen Vorzeichen ein, dann erhalten wir:

$$S_2^{50} = 0.0038 \quad \varphi_2 = 0 \quad 28.2$$

Zur Bestimmung der Fourierkoeffizienten S_3^{50} bis S_6^{50} verfahren wir ebenso. Damit erhalten wir die in Tabelle 4, Spalte 6 und 7 angegebenen Werte für die Fourierkoeffizienten und ihre Phasen.

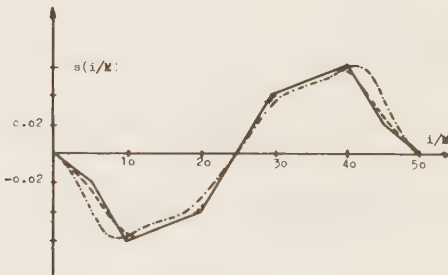


Abb. 5

Verschiebungsfunktion zu dem Beispiel
 50 Atome in zentrosymmetrischer Anordnung.
 Ausgezogene Linie: exakte Verschiebungs-
 funktion
 strichpunktiert: nullte Näherung
 unterbr. Linie: erste Näherung

In Abb. 5 ist die aus diesen Näherungen berechnete Verschiebungsfunktion dargestellt (die exakte Verschiebungsfunktion

ist durch die ausgezogene Linie angedeutet). Während bei der nullten Näherung noch erhebliche Abweichungen zu beobachten sind (strichpunkt. Linie), ist die Anpassung durch die erste Näherung (unterbrochene Linie) schon recht gut. Nur an den Eckpunkten sind die Abweichungen noch beobachtbar, was jedoch wegen der nicht gleichmäßigen Konvergenz von Fourierreihen an Unstetigkeitsstellen nicht überraschend ist. Die aus der ersten Näherung der Verschiebungsfunktion resultierenden Atomlagen verfeinern wir nach der Methode der kleinsten Quadrate wie in Abschnitt 1.3.2 bereits an einem Beispiel beschrieben wurde. In 4 Iterationsschritten nimmt der R-Wert (Gleichung 23.1) von 0.53 auf 0.04 ab. Die ermittelten Lagenparameter unterscheiden sich von den exakten Werten in der vierten Stelle nach dem Dezimalpunkt. Nach den in der Strukturanalyse üblichen Kriterien ist damit die Struktur gelöst.

Das oben ausgeführte Verfahren zur Verbesserung der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion zeigt anschaulich den Einfluß großer Fourierkoeffizienten beim Aufbau der Strukturfaktoren und die Unterschiede, die sich bei Berücksichtigung dieser Koeffizienten gegenüber der nullten Näherung ergeben. Das Verfahren läßt sich aber nur schwer in einen Algorithmus fassen, der auf einer Datenverarbeitungsanlage ausgewertet werden kann. Wir haben daher einen Algorithmus entwickelt, der auf einem anderen Prinzip beruht und den wir mit Erfolg zur Verbesserung der Fourierkoeffizienten verwendeten.

1.3.4.2 Ausgleichsrechnung über die größten Strukturamplituden

Der Algorithmus beruht auf der Tatsache, daß die größten Strukturfaktoren durch die größten Fourierkoeffizienten S_n^M hinreichend gut beschrieben werden. Diese Beschreibung gilt unabhängig von der Ordnung des Strukturfaktors, wie in Abb. 6 dargestellt ist. Aus den beobachteten Strukturfaktoren wählen wir die größten aus und passen die Fourierkoeffizienten A_n^M (im azentrischen Fall sind diese Werte komplex) nach der Metho-

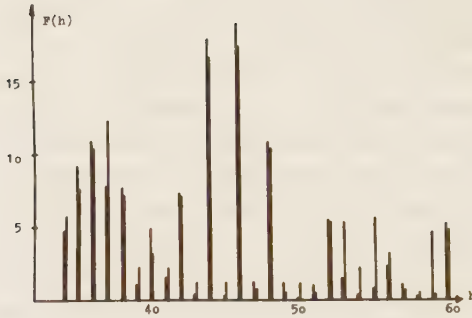


Abb. 6 Vergleich der Strukturamplituden:
rechts: Näherung aus $S_1 \dots S_6$
links: exakte Werte von dem Beispiel
mit 50 Atomen in zentrosymmetrischer Lage

de der kleinsten Quadrate so an die beobachteten Struktur-
faktoren, a_n , daß das Fehlerquadrat minimal wird. Die Änderung
der Fourierkoeffizienten A_n^M bestimmen wir durch Linearisie-
rung der Strukturfaktorgleichungen:

$$\Delta(F(k) \cdot F^*(k)) \approx d(F \cdot F^*) = \sum \frac{\partial (F \cdot F^*)}{\partial A_n^M} \Delta A_n^M \quad 30.1$$

Die Zahl der zu bestimmenden A_n ist klein im Vergleich zur
Zahl der Gleichungen. Zur Verbesserung der Konvergenz kön-
nen wir die Gleichungen noch mit einem Gewichtungsfaktor $W(h)$
multiplizieren, der den Fehler, der durch die Linearisierung
mit zunehmendem h größer wird, dämpft.

h,n	St.-Faktor		Fourierkoeffizienten			
	$ F(h) $	$\psi(h)$	Näherung		exakter Wert	
			S_n^{50}	ψ_n^{50}	S_n^{50}	ψ_n^{50}
1	4.15	$0.17 \cdot 2\pi$	0.0266	$0.33 \cdot 2\pi$	0.0263	$0.31 \cdot 2\pi$
2	0.28	$-0.16 \cdot 2\pi$	0.0009	$0.66 \cdot 2\pi$	0.0031	$0.64 \cdot 2\pi$
3	0.96	$-0.24 \cdot 2\pi$	0.0022	$0.74 \cdot 2\pi$	0.0020	$0.71 \cdot 2\pi$
4	0.31	$0.03 \cdot 2\pi$	0.0005	$0.47 \cdot 2\pi$	0.0008	$0.11 \cdot 2\pi$
5	0.93	$0.49 \cdot 2\pi$	0.0012	$0.01 \cdot 2\pi$	0.0007	$-0.14 \cdot 2\pi$
6	0.32	$0.07 \cdot 2\pi$	0.0004	$0.43 \cdot 2\pi$	0.0001	$0.26 \cdot 2\pi$

Tab. 5

Beispiel: 50 Atome, azentrisch
Strukturfaktoren und Fourierkoeffizienten
der Verschiebungsfunktion.

Die numerischen Charakteristika der Methode demonstrieren wir an dem azentrischen Beispiel mit 50 Atomen: die aus den Strukturfaktoren mit der nullten Näherung (Gleichung 21.2) bestimmten Fourierkoeffizienten sind in den Spalten 4 und 5 von Tabelle 5 zusammengestellt. Im Verfeinerungsprozeß der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion liefern sie einen Ausgangs-R-Wert von 0.49, der in 4 Zyklen auf 0.12 verbessert wird.

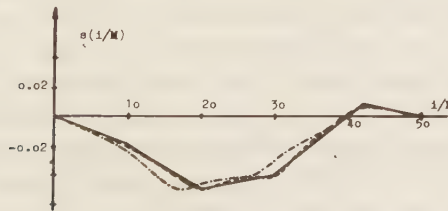


Abb. 7

Verschiebungsfunktion zu dem Beispiel mit
50 Atomen in azentrischer Lage.
ausgezogene Linie: exakte Verschiebungs-
funktion
strichpunktiert: nullte Näherung
unterbrochen: erste Näherung

Die Anpassung der nullten (strichpunkt. Linie in Abb. 7) und ersten Näherung an die gesuchte Verschiebungsfunktion (ausgezogene Linie) ist in der Abbildung 7 dargestellt. Die Verschiebungsfunktion, die wir durch Anpassung der Fourierkoeffizienten an die größten Strukturfaktoren erhalten (unterbrochene Linie), stimmt mit der gesuchten schon sehr gut überein. Die anschließende Verfeinerung der Atomlagen liefert in 2 Zyklen ein Absinken des R-Wertes von 0.20 auf 0.05, womit die Atomlagen mit der gewünschten Genauigkeit beschrieben sind.

1.4 Die Anwendbarkeit des Verfahrens

1.4.1 Phasenbestimmung und Strukturverfeinerung

Bei der Diskussion der Beispiele in den vorhergehenden Abschnitten wurden zwei wesentlich verschiedene Schritte im Gang der Strukturanalyse deutlich. Der erste Schritt bestand in der Bestimmung eines Phasenvorschlags für wenige Strukturfaktoren in der Nähe des Ursprungs der reziproken Gitter. Dies entspricht der stark beschränkten Auflösung der Struktur, bei der noch keinerlei Einzelheiten zu erkennen sind. Wie an einem Beispiel gezeigt wurde, liefert die Verschiebungsfunktion Zusammenhänge zwischen den Strukturfaktoren, die in Phasenbeziehungen umgemünzt werden können. Diese Phasenbedingungen resultieren letzten Endes aus der positiven Elektronendichte, die auch bei anderen Verfahren den Ausgangspunkt für die Festlegung von Phasenbeziehungen liefert. Da durch den Verschiebeoperator eine gegebene, überall positive Elektronendichteverteilung verschoben wird, können Bereiche negativer Dichte nicht entstehen. Daher muß die Verschiebungsfunktion Phasenbedingungen liefern. Wir haben bisher nur den prinzipiellen Nachweis der Phasenzusammenhänge erbracht. Die Entwicklung spezieller Algorithmen sollte an dreidimensionalen Kristall-

strukturen durchgeführt werden, da eindimensionale Modellstrukturen nicht charakteristisch sind.

Aus diesem Grund haben wir bei der Lösung der Modellstrukturen die gegebene, stark beschränkte Auflösung vorausgesetzt und uns auf den zweiten Schritt der Strukturanalyse beschränkt, der in der Verfeinerung der Ausgangsparameter besteht. Entscheidend ist auf dieser Stufe der Strukturanalyse, daß sehr wenige Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion zur Beschreibung der Struktur ausreichen und den Ausgangspunkt für eine abschließende Atomlagenverfeinerung bilden. Somit ist das Problem der Analyse eindimensionaler Strukturen aus gleichen Atomen im Prinzip gelöst. Der Einsatz dieser Methode bietet sich in bestimmten Fällen an, die an ihrem Beugungsbild erkannt werden können.

1.4.2 Kriterien für die Anwendbarkeit des Verfahrens

In diesem Abschnitt wollen wir die Kriterien zusammenstellen, die einen Aufschluß über die Anwendbarkeit der Methode auf spezielle Strukturen geben.

Die nullte Näherung, aus der wir nach Möglichkeit die Ausgangsparameter für die Atomlagenverfeinerung bestimmen wollen, ist gültig solange die Argumente der Besselfunktion klein sind. Ist die Struktur durch eine Verschiebungsfunktion darstellbar, die durch im Mittel sehr kleine Fourierkoeffizienten beschrieben wird, dann sind aus der nullten Näherung vernünftige Parameter für die Atomlagenverfeinerung zu erwarten und die Konvergenz des Verfahrens ist gesichert. Die Atome der zu untersuchenden Struktur müssen daher möglichst nahe bei den Stützpunkten liegen, d. h. sie sollten auf einem Untergitter verteilt sein. Im Gegensatz zu anderen Verfahren, die eine statistische Verteilung der Atome als Ausgangspunkt ihrer Überlegungen annehmen, setzen wir einen sehr hohen Grad von Ordnung in der Struktur voraus.

Je kleiner die Verschiebungen von den Stützpunkten sind, desto kleiner wird der Mittelwert der Fourierkoeffizienten und umso besser wird die Konvergenz der Reihe für die Verschiebungswelle. Parameter für das Maß an Ordnung ist der Mindestabstand der Atome. Wie wir der Abschätzung 13.5 entnehmen, bestimmt der Mindestabstand im wesentlichen den Mittelwert der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion.

Die Ordnung der Atome in der Elementarzelle durch Mindestabstand und deren Verteilung auf Untergittern führt zu ganz charakteristischen Eigenschaften des Beugungsbildes. Unsere Modellstrukturen haben wir nach etwa diesen Gesichtspunkten aufgebaut und dabei empirisch folgende Merkmale des Beugungsbildes festgestellt: In den Beugungsbildern ist immer eine Gruppe von mittelstarken Reflexen in der Nähe des Ursprungs des reziproken Gitters zu erkennen. Dann folgt ein Bereich mit schwachen Reflexen (etwa 8 - 10 % von $F(0)$). Daran schließt sich eine Gruppe von starken Reflexen an, deren Ordnung etwa der Stützpunktzahl entspricht. Von dieser Ordnung an finden wir sehr starke neben schwachen Reflexen ohne charakteristische Reihenfolge.

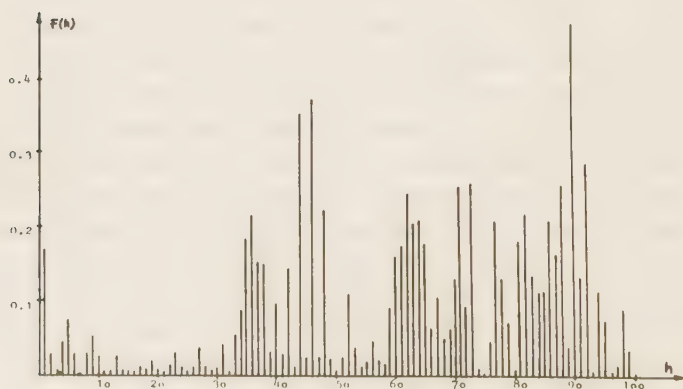


Abb- 8

Übersicht über die Strukturamplituden für das zentrosymmetrische Beispiel mit 50 Atomen ($F(0) = 1$)

Die Abbildung 8 zeigt diesen Verlauf an den Struktur-
faktoren des zentrosymmetrischen Beispiels. Zeigt das
Beugungsbild der zu untersuchenden Struktur qualitativ
diesen Verlauf, dann bietet sich das hier beschriebene
Verfahren zur Lösung der Struktur an.

Das Entstehen der starken Reflexe etwa bei der Ordnung
der Stützpunktzahl läßt sich an Hand der nullten Näherung
leicht einsehen. Die Beziehung lautet:

$$F(h) = H \cdot \sum_{p_n} (\cos \phi_n^M) e^{i p_n \phi_n^M} \quad \text{mit} \quad n p_n + h = 0 \bmod(M) \quad 35.1$$

Im Bereich der Stützpunktzahl, für $h \approx M$, wird die Neben-
bedingung gerade modulo(M) wirksam, sie lautet dann:

$$n p_n = M - h \quad 35.2$$

und ist in diesem Bereich durch kleine p_n und kleine n
zu erfüllen. Man wird in diesem Bereich immer Ordnungen
der Besselfunktion finden, die einen großen Beitrag zum
Strukturfaktor liefern. Diese Argumentation läßt sich auch
unmittelbar aus den Atomlagen bestätigen: sind die Atome
auf einem Untergitter der Maschenweite $1/M$ verteilt, dann
werden die Beiträge zum Strukturfaktor

$$e^{2\pi i h \frac{k+\varepsilon}{M}} \approx 1 \quad \text{für} \quad h \approx M \quad 35.3$$

und der zugehörige Strukturfaktor wird einen großen Wert
annehmen. Auf diese Beziehung werden wir bei der Diskussion
der Dichtewelle noch zurückkommen.

1.4.3 Homometrische Strukturen

Die Anordnung der Atome auf einem Untergitter kann, wie
die Arbeiten von Hosemann und Bagchi (1954, 1962) zeigen,
zu Beugungsbildern führen, die durch verschiedene Atoman-

ordnungen beschrieben werden. (Strukturen, die dasselbe Beugungsbild liefern, bezeichnet man als homometrische Strukturen). Die Analyse der Struktur muß also in die verschiedenen Lösungsmöglichkeiten aufspalten. Strukturen, deren Atome genau auf Untergittern verteilt sind, liefern im Periodizitätsabstand des Untergitters sehr starke Reflexe, deren Intensität mit der des Reflexes $F(0)$ vergleichbar wird. Aus dieser Periode ist die Gitterkonstante des Untergitters leicht zu ermitteln. Eine Analyse von 2 homometrischen Strukturen, die von Patterson (Lipson et al. 1966) angegeben wurden, zeigt den starken Einfluß der Phasen der Strukturfaktoren bei der Lösung der Struktur. Werden die Phasen der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion nach der nullten Näherung (Gl. 21.2) aus den Phasen der Strukturfaktoren bestimmt, dann konvergiert das Verfahren in beiden Fällen zur selben homometrischen Variante der Struktur. Setzt man zu den Näherungslösungen der Fourierkoeffizienten die exakten Phasen der Verschiebungsfunktion, dann erhalten wir die beiden Varianten der Struktur. Es leuchtet ein, daß im Fall homometrischer Strukturen auf die Phaseninformation oder eine andere, ergänzende Information nicht verzichtet werden kann.

Während sich exakte Homometrien im Beugungsbild durch extrem starke Reflexe und zusätzliche Auslöschungen relativ leicht erkennen lassen, ist das Erkennen der Pseudohometrien schwieriger. Man darf aber annehmen, daß auch in diesem Fall, für den wir in der Literatur kein Beispiel gefunden haben, das Verfahren auf eine der Lösungen konvergieren wird. Welche Struktur erhalten wird, hängt dann nur von dem Ausgangsphasensatz der Fourierkoeffizienten S_n^M ab.

Nach den Arbeiten von Robertson (1945) nimmt die Wahrscheinlichkeit für die Existenz von homometrischen Strukturen

beim Übergang von eindimensionalen zu dreidimensionalen Strukturen ab. Nach Menzer (1949) lassen sich Kriterien angeben, ob bei bestimmten Punktlagen Homometrien möglich sind. Aus diesen Überlegungen folgt, daß die Anwendbarkeit des Verfahrens nicht an dem Problem der Homometrien scheitern sollte.

2. Das Konzept der Dichtewelle (Analyse von Strukturen aus verschiedenen Atomen)

Im Teil 1 haben wir die Modelle aus gleichen, punktförmigen Atomen aufgebaut. In diesem Abschnitt werden wir Atome mit verschiedenem Streuvermögen einführen: jedem einzelnen Stützpunkt wird ein dem Streuvermögen des zugeordneten Atoms entsprechendes Gewicht gegeben. Wir lassen auch Gewichte mit dem Wert 0 zu, wenn der Stützpunkt nicht mit einem Atom besetzt werden soll. Die Einführung von Lücken ist sinnvoll, weil in vielen Strukturen die Atome in einigen Bereichen der Elementarzelle weniger dicht gepackt sind als in anderen. Das Gewicht eines Stützpunktes kann auch negativ werden, was z. B. bei der Beschreibung von wasserstoffhaltigen Strukturen, die mit Neutronenbeugungsexperimenten untersucht werden, nötig wird. Die Dichtedarstellung entspricht der Darstellung einer Struktur durch die Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle, die als Ergebnis einer Fourieranalyse als Höhenliniendiagramm oder in ähnlicher Form ausgegeben wird. In unserer Darstellung gilt eine Einschränkung: jedes Atom wird durch einen Stützpunkt beschrieben.

2.1 Die Eigenschaften der Dichtewelle

2.1.1 Die analytische Darstellung

Die Zuordnung verschiedener Gewichte zu den Stützpunkten erreichen wir durch Multiplikation der Verteilung von gleichen Stützpunkten mit einer Funktion, die an jedem der M Stützpunkte den Wert des gewünschten Gewichts f_k annimmt. Da diese Dichtefunktion periodisch ist, entwickeln wir sie in eine Fourierreihe:

$$F(k) = \sum_{k=0}^{M-1} f_k e^{2\pi i a x_k}$$

ganz ähnlich wie wir das bei der Verschiebungsfunktion getan haben. Die Umkehrung lautet:

$$\varphi_0\left(\frac{k}{M}\right) = f_k = \frac{1}{M} \sum_{l=0}^{M-1} F^M(l) e^{-2\pi i \frac{kl}{M}} \quad 39.1$$

Unter $\varphi_0\left(\frac{k}{M}\right)$ verstehen wir das Streuvermögen des k-ten Streuzentrums. Da das Gewicht jedes Atoms reell sein muß, folgen aus Gleichung 38.1 die Beziehungen:

$$F^M(0) = \sum_{k=0}^{M-1} f_k \quad F^M(-k) = F^{*M}(k) \quad 39.2$$

$F^M(0)$ ist damit reell und positiv. Sind alle Atome gleich, dann ist nur $F^M(0)$ von 0 verschieden, in den übrigen Fällen ist der Wert von $F^M(0)$ gleich dem Mittelwert des Streuvermögens. Die Reihe der $F^M(h)$ ist periodisch mit dem Modul M.

Im Fall zentrosymmetrischer Strukturen ist die Dichtefunktion symmetrisch; sie kann durch eine reine Cosinusreihe dargestellt werden.

2.1.2 Mittelwert und Konvergenzverhalten der Fourierkoeffizienten der Dichtefunktion

Wie wir bei der Untersuchung der Verschiebungsterme abgeleitet haben, war die mittlere Größe der Fourierkoeffizienten und der Abfall des Betrags der Fourierkoeffizienten mit der Ordnung entscheidend für die Anwendbarkeit der Methode, denn die rasche Konvergenz der Verschiebungsreihe führte zu der entscheidenden Reduktion der Parameter, aus denen wir dann die Struktur bestimmen konnten. Bestimmend für den Mittelwert der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion war der vorgegebene Mindestabstand, der das Maximum der Verschiebung und damit den größten Unterschied der Verschiebungsfunktion zwischen benachbarten Stützpunkten festlegte. Diese Beschränkung ist im Fall der Dichte-

welle nicht gegeben, denn auf ein Atom mit dem größten Streuvermögen kann unmittelbar eine Lücke im Gitter folgen, so daß wir mit großen Sprüngen in der Dichtefunktion rechnen müssen.

Ganz ähnlich wie bei der Diskussion über die Verschiebungsfunktion ausgeführt, wollen wir eine Abschätzung des Mittelwertes der Dichtefunktion ableiten. Wir beziehen uns dabei auf die Abweichung Δf_k vom mittleren Streuwert:

$$\Delta f_k = f_k - \bar{f} = f_k - F^M(0) \cdot \frac{1}{M} \quad 40.1$$

Es gilt die Beziehung:

$$\sum_{k=0}^{M-1} \Delta f_k^2 = \sum_{k=1}^{M-1} F^M(k) \cdot F^{*M}(k) \quad 40.2$$

Aus dieser leiten wir eine Abschätzung des Mittelwertes ab:

$$\bar{F} = \sqrt{\frac{1}{M} \sum F^M \cdot F^{*M}} = \sqrt{\frac{1}{M} \sum \Delta f_k^2} \quad 40.3$$

Diese Mittelwertbildung bezieht sich auf die Ordnungen der Dichtekoeffizienten mit $n > 0$, da der Dichtekoeffizient $F^M(0)$ nach Gleichung 39.2 durch den Mittelwert der Streuer festgelegt ist. Er wurde bei der Bildung des Mittels nicht berücksichtigt. Die Gleichung 40.3 macht deutlich, wie die Abweichung vom mittleren Streuvermögen den Mittelwert der Fourierkoeffizienten der Dichtefunktion entscheidend bestimmt. Bei Strukturen mit Löchern neben Schweratomen müssen wir mit im Mittel sehr großen $F^M(n)$ rechnen. Diese Überlegungen werden durch zwei Beispiele bestätigt.



Abb. 9 Dichtefunktion für zentrosymmetrisches Beispiel
a) 50 Atome
b) 7 Atome mit der Dichte 0

In dem ersten Beispiel mit 50 Atomen in zentrosymmetrischer Anordnung (Abb. 9 a) schwankt das Streuvermögen in sehr engen Grenzen. Demgemäß ist die zugehörige Reihe der $F^M(n)$ stark gedämpft. Außer $F^M(0)$ und $F^M(1)$ liefern die Dichtekoeffizienten keinen wesentlichen Beitrag. Anders bei dem Beispiel, das in Abb. 9 b dargestellt ist. Es unterscheidet sich von dem vorigen Beispiel durch die an den Stützpunkten 0, 5, 10, 20, 30, 40, 45 herausgenommenen Atome, die durch das Streuvermögen 0 ersetzt wurden.

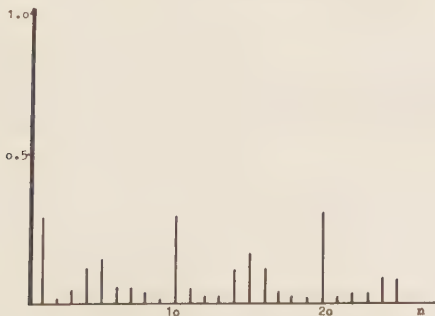


Abb. 10 Fourierkoeffizient der Dichtefunktion für das Beispiel aus Abb. 9 b

Die zugehörige Reihe der Fourierkoeffizienten der Dichtefunktion zeigt eine ganz charakteristische Periodizität (Abb. 10), die im wesentlichen auf die eingeführten Löcher zurückzuführen ist.

Eine Reduktion der Zahl der Parameter, die zur Beschreibung der Struktur nötig sind, können wir also nur bei solchen Strukturen erwarten, bei denen möglichst ähnliche Atome gleichmäßig in der Elementarzelle verteilt sind. Bei der Analyse reeller Strukturen müssen wir mit einer gewissen Anzahl von Dichtekomponenten rechnen. Diese Ergebnisse behalten wir bei der Ableitung der Näherungslösungen im Auge.

2.2 Der Zusammenhang der Fourierkoeffizienten der Dichtewelle mit den Strukturfaktoren

2.2.1 Die Strukturfaktorgleichungen

Wir gehen von Punktatomen mit dem Streuvermögen f_k an den Positionen x_k

$$x_k = \frac{k}{M} + \Delta x_k \quad 42.1$$

aus. Der Strukturfaktor wird nach der Beziehung

$$F(u) = \sum_{k=0}^{M-1} f_k e^{2\pi i u x_k} \quad 42.2$$

bestimmt. Liegen alle Atome auf den Stützpunkten, dann verschwindet die Verschiebungsfunktion und wir erhalten als Strukturfaktoren:

$$F(u) = F^M(u) = \sum_{k=0}^{M-1} f_k e^{2\pi i \frac{u k}{M}} \quad 42.3$$

Diese Werte sind identisch mit den Fourierkoeffizienten der Dichtefunktion. Setzen wir in die Gleichung 42.3 die Reihenentwicklung für Δx_k ein, dann erhalten wir:

$$F(k) = \sum_{k=0}^{N-1} f_k \exp \left(2\pi i k \left(\frac{k}{M} + \sum S_n^M \sin \left(\frac{2\pi k n}{M} + \varphi_n^M \right) \right) \right) \quad 43.1$$

Wie bei der Ableitung der Strukturfaktoren der reinen Verschiebungsfunktion ziehen wir die Summation über k heraus:

$$F(k) = \sum_{\{P\}} \sum_{k=0}^{N-1} f_k e^{2\pi i k \left(\frac{k}{M} + 2u p_n \right)} \cdot \prod_{n=1}^{M/2} F_{p_n} (2\pi k S_n^M) e^{i p_n \varphi_n^M} \quad 43.2$$

Die Summation über k liefert den Strukturfaktor einer reinen Dichteverteilung. Dadurch vereinfacht sich die Gleichung 43.2 zu:

$$F(k) = \sum_{\{P\}} F^M(k, 2u p_n) \cdot \prod_{n=1}^{M/2} F_{p_n} (2\pi k S_n^M) e^{i p_n \varphi_n^M} \quad 43.3$$

Dieses Gleichungssystem unterscheidet sich von Gleichung 19.6 durch die zusätzliche Summation über die Fourierkoeffizienten der reinen Dichteverteilung, die den einzelnen Produkttermen ein unterschiedliches Gewicht geben. Bei gleichen Atomen ist:

$$F^M(k) = M \cdot \delta(k - uM) \quad u = 0, \pm 1, \dots \quad 43.4$$

Damit wird die Beziehung 43.3 mit der Gleichung 19.6 für den Fall gleicher Atome identisch. Die Hinzunahme verschiedener Atome hat die Summation über neue Terme von Besselprodukten zur Folge.

2.2.2 Eindeutigkeit und Kopplungseigenschaften der Darstellung

Die Erhöhung der Stützpunktzahl bei Besetzung der zusätzlichen Stützpunkte mit dem Streuvermögen 0 ändert nichts

an dem beobachteten Beugungsbild. Dagegen ändert sich die Zuordnung der Atome zu den Stützpunkten und somit die Verschiebungs- und die Dichtefunktion. Es gibt also keine eindeutige Darstellung einer Struktur in den Begriffen von Verschiebungs- und Dichtewellen. Vielmehr kann jede Struktur durch eine reine Verschiebungswelle aus einer homogenen Stützpunktverteilung erzeugt werden, wenn am Ort des Atoms genügend viele Stützpunkte zusammengezogen werden (Abb. 11 a).

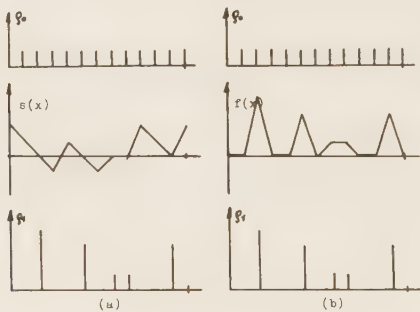


Abb. 11

Darstellung derselben Struktur durch einen reinen Verschiebungsprozeß (a) und durch eine reine Dichtemodulation (b)

Dieselbe Struktur kann auch durch eine reine Dichteverteilung dargestellt werden (Abb. 11 b), wenn die Stützpunktzahl so groß gewählt wird, daß jedes Atom auf einen Stützpunkt fällt. Die übrigen Stützpunkte werden mit der Dichte 0 belegt. Zwischen diesen beiden Grenzformen der Darstellung müssen wir eine Form auswählen, die für die Lösung des Problems am besten geeignet ist. Diese Form ist bestimmt durch die vorhandene Information, die in das Ausgangsmodell eingebaut werden soll, weil sich Dichte- und Verschiebungsdarstellung in diesem Punkt wesentlich unterscheiden.

Die Darstellung einer Struktur durch einen reinen Verschiebungsprozeß hat gezeigt, daß in diesem Fall jeder Fourierkoeffizient der Verschiebungsfunktion zu jedem Strukturfaktor einen Beitrag liefert:

$$F(h) = M \cdot \sum_{\substack{p \in \mathbb{Z} \\ p \equiv h \pmod{M}}} \prod_n F_n(2\pi h S_n^M) e^{i p n \varphi_n} \quad \text{mit } h + 2\pi p_n = 0 \pmod{M} \quad 45.1$$

Damit sind sämtliche Strukturfaktoren mit sämtlichen Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion gekoppelt. In der nullten Näherung haben wir diese Kopplung gewaltsam aufgehoben, indem wir die Beziehung 45.1 zu

$$F(h) = M \cdot F_1(2\pi h S_1^M) e^{-i \varphi_1} \quad 45.2$$

vereinfacht haben. Aus dieser Näherung kann der Betrag des Fourierkoeffizienten aus der Strukturamplitude - einer experimentell zugänglichen Größe - ermittelt werden, während zur Bestimmung der Phase φ_n die Phase des Strukturfaktors bekannt sein muß.

Bei der Darstellung der Struktur durch einen reinen Dichteansatz erhalten wir die Strukturfaktoren nach Gleichung 42.3

$$F(h) = F^M(h) \quad 45.3$$

Damit ist jedem Strukturfaktor genau ein Dichtekoeffizient zugeordnet. Die Beziehung zwischen den Strukturfaktoren sind auf die Periodizitätseigenschaften beschränkt:

$$\begin{aligned} F(k \cdot M + h) &= F^M(h) \\ F(k \cdot M - h) &= F^{*M}(h) \end{aligned} \quad 45.4$$

Abgesehen von diesen Beziehungen besteht keine allgemeine Kopplung der Strukturfaktoren mit den Fourierkoeffizienten der Dichtefunktion. Die im Beugungsbild vorhandene Redundanz

liefert somit keine Möglichkeit zur Bestimmung von Phasenbeziehungen.

Diese Überlegungen führen zu folgendem Ergebnis:

Die gegebene chemische Information über Zahl und Art der vorhandenen Atome, mögliche nächste Nachbarn, interatomare Abstände, Bindungswinkel und ähnliches ist in die Dichtedarstellung zu übertragen. Die Verbesserung des Auflösungsvermögens wird über einen geeigneten Verschiebungsansatz erreicht, weil dieser allein Phasenbeziehungen liefert.

Als ersten Schritt der Auflösung einer Struktur wird man über den Verschiebungsansatz Phasenbedingungen für die Strukturfaktoren $F(h)$ mit $|h| < h_0$ ableiten. Dazu ist eine geeignete Dichtefunktion zu wählen, die die richtige Zahl und Art der Atome in möglicherweise noch falscher Anordnung enthält. Je besser dieses Ausgangsdichtemodell ist, desto kleiner wird die notwendige Verschiebung, die die Atome in die richtige Position bringt. Nach den Ausführungen von Teil 1 wird der Satz der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion umso kleiner werden, je kleiner die mittlere Abweichung der Atome von den Stützpunkten ist. Mit fortschreitender Auflösung wird der Verschiebungsanteil immer kleiner, weil immer mehr Information in die Dichtedarstellung gepackt wird, bis schließlich bei der maximalen Auflösung die reine Dichtedarstellung resultiert.

2.2.3 Phasenbestimmung

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie aus einer gegebenen Dichtefunktion, die fehlerhaft sein kann in bezug auf die Zuordnung der Atome zu den Stützpunkten, Phasenbedingungen für die Strukturfaktoren und Korrekturterme für die Dichtefunktion folgen. In der reinen Dichtedarstellung bestehen keine Beziehungen zwischen den Strukturfaktoren.

Bereits die Einführung eines Verschiebungskoeffizienten hebt die Entkopplung auf. Ist z. B. S_m^M von 0 verschieden, dann gilt:

$$F(k) = \sum_{p_m = -\infty}^{\infty} \mathcal{F}_{p_m}(2\pi h S_m^M) e^{ip_m \varphi_m} \cdot F^M(k + u p_m) \quad 47.1$$

Dadurch wird die Periodizität der Strukturfaktoren von Gleichung 45.4 aufgehoben. Für kleine S_m^M läßt sich 47.1 vereinfachen:

$$F(k) = F^M(k) \cdot \mathcal{F}_0(2\pi h S_m^M) + \mathcal{F}_1(2\pi h S_m^M) (F^M(k+u) e^{ip_m} - F^M(k-u) e^{-ip_m}) \quad 47.2$$

Die Möglichkeit der Phasenbestimmung aus dieser Gleichung wollen wir näher ausführen. Im zentrosymmetrischen Fall läßt sich aus $F(M)$ der Betrag des Verschiebungskoeffizienten bestimmen:

$$F(M) = F^M(M) \cdot \mathcal{F}_0(2\pi h S_m^M) \quad 47.3$$

Der Beitrag der Besselfunktion erster Ordnung verschwindet, weil die Dichtekoeffizienten $F(M+m)$ und $F(M-m)$ im zentrosymmetrischen Fall gleich sind. Weiter gelten folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} F(m) &= \mathcal{F}_0(z) F^M(m) + \mathcal{F}_1(z) e^{-i\varphi_m} F^M(0) + \mathcal{F}_1(z) e^{i\varphi_m} F^M(2m) & z = 2\pi m C_m \\ F(M-m) &= \mathcal{F}_0(z') F^M(m) + \mathcal{F}_1(z') e^{i\varphi_m} F^M(0) + \mathcal{F}_1(z') e^{-i\varphi_m} F^M(2m) & z' = 2\pi (M-m) C_m \end{aligned}$$

Aus den Beträgen von $F(m)$ und $F(M-m)$ und ihrem Größenverhältnis kann man bei Berücksichtigung der bekannten Größe S_m^M einen Schluß auf die Phase von $F^M(m)$ und φ_m ziehen.

Die Gleichung 47.2 läßt sich in Matrixform schreiben:

$$\underline{F} = \underline{\mathcal{J}} \cdot \underline{F}^M \quad 48.1$$

wobei wir unter $\underline{F}$ den Spaltenvektor aus den beobachteten Strukturfaktoren $F(1)$ bis $F(N)$ und unter $\underline{F}^M$ den Spaltenvektor $F^M(0)$ bis $F^M(M-1)$ verstehen. Die Matrix $\underline{\mathcal{J}}$ besteht demnach aus M Spalten und N Zeilen. Für den Fall $M = 8$, $N = 11$, $S_3^8 \neq 0$ haben wir die Matrix aufgebaut:

$F(h) \backslash F^M$	0	1	2	3	4	5	6	7
1	0	J_0	0	0	J_1	0	$-J_1$	0
2	0	0	J_0	0	0	J_1	0	$-J_1$
3	$-J_1$	0	0	J_0	0	0	J_1	0
4	0	$-J_1$	0	0	J_0	0	0	J_1
5	J_1	0	$-J_1$	0	0	J_0	0	0
6	0	J_1	0	$-J_1$	0	0	J_0	0
7	0	0	J_1	0	$-J_1$	0	0	J_0
8	J_0	0	0	J_1	0	$-J_1$	0	0
9	0	J_0	0	0	J_1	0	$-J_1$	0
10	0	0	J_0	0	0	J_1	0	$-J_1$
11	$-J_1$	0	0	J_0	0	0	J_1	0

J_0 bedeutet in diesem Fall $J_0(2\pi h s_3^8)$, analog für

$$J_1 = J_1(2\pi h s_3^8) e^{i\varphi_3} \quad \text{und} \quad J_{-1} = J_{-1}(2\pi h s_3^8) e^{-i\varphi_3}$$

Im zentrosymmetrischen Fall läßt sich die Matrix weiter vereinfachen:

$F(h) \backslash F^M$	0	1	2	3	4
1	0	J_0	$-J_1$	0	J_1
2	0	$-J_1$	J_0	J_1	0
3	$-J_1$	0	J_1	J_0	0
4	0	0	0	0	J_0
5	J_1	0	$-J_1$	J_0	0
6	0	J_1	J_0	$-J_1$	0
7	0	J_0	J_1	0	$-J_1$
8	J_0	0	0	0	0
9	0	J_0	$-J_1$	0	J_1
10	0	$-J_1$	J_0	J_1	0
11	$-J_1$	0	J_1	J_0	0

Aus $F(8)$ bestimmen wir S_3^8 , aus $F(4)$ folgt damit $F^M(4)$.

Aus dem Größenvergleich von $F(3)$ und $F(5)$ folgt die Phase von $F^8(3)$. Es ist offensichtlich, daß sich dieses Gleichungssystem lösen läßt. In diesem Fall kann die redundante Information zur Phasenbestimmung benutzt werden.

Wir haben dieses Beispiel deshalb so ausführlich diskutiert, weil wir zeigen wollten, daß die Einführung von Verschiebetermen in die reine Dichteverteilung unmittelbar Phasenbeziehungen liefert. Als erster Schritt der Strukturanalyse wird eine Darstellung gewählt, in der nur der größte Verschiebungskoeffizient ungleich 0 angesetzt wird. Für die Auswahl der möglichen Phasen bieten sich eine Reihe von Algorithmen an, die etwa nach dem oben beschriebenen Verfahren verlaufen

werden. Die genaue Festlegung erscheint erst bei der Analyse dreidimensionaler Strukturen sinnvoll.

2.2.4 Optimale Darstellung für die Strukturverfeinerung

Für die Verbesserung der Ausgangsparameter werden wir eine Darstellung der Struktur durch Dichte- und Verschiebungswellen suchen, die einerseits Beziehungen zwischen den Strukturfaktoren fixiert, andererseits diese Beziehungen noch durch einfache Näherungsformeln zu beschreiben erlaubt. Damit haben wir 2 Kriterien festgelegt, nach denen wir die für den Strukturverfeinerungsprozeß optimale Beschreibung finden können.

Um den Bereich der Anwendbarkeit der Näherungslösungen zu vergrößern, muß man einen möglichst kleinen Mittelwert für die Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion anstreben. Durch Einfügen einer geeigneten Zahl von "Löchern" in die Struktur sorgen wir dafür, daß alle Atome möglichst nahe bei einem Stützpunkt liegen. Wieviele Stützpunkte eingefügt werden müssen, entnehmen wir dem Beugungsbild. Der größte Strukturfaktor, dessen Ordnung über der gegebenen Atomzahl liegt, wird aus dem Beugungsbild ausgewählt. Die Ordnung dieses Strukturfaktors nehmen wir als Stützpunktzahl. Nach den Überlegungen von Abschnitt 1.4.2 sollte ein Strukturfaktor dann betragsmäßig sehr groß werden, wenn möglichst viele Atome auf einem Untergitter mit der reziproken Maschenweite der Ordnung des Strukturfaktors liegen. Diese Annahme wird durch die beiden Beispiele aus Teil 1 bestätigt. Die Ergebnisse haben wir in Tabelle 6 zusammengestellt.

	Beispiel 502 50 Atome mit Symmetriezentrum		Beispiel 504 50 Atome ohne Symmetriezentrum	
Stützpunkt- zahl	50	90	50	54
$S_{\max}$	0.0542	0.0031	0.0263	0.0022
$2 \pi 100 S_{\max}$	34.0	2.0	16.5	1.38
$p_{\max}$	± 42	± 5	± 22	± 4
Nullstellen von J_0	15	0	7	0

Tab. 6 Veränderung des Mittelwerts der Fourier-
koeffizienten der Verschiebungsfunktion
bei Änderung der Stützpunktzahl

Am deutlichsten fällt die Abnahme des Betrages des größten Fourierkoeffizienten $S_{\max}$ aus. In beiden Fällen wird der Wert um mehr als einen Faktor 10 reduziert, so daß der Bereich der Gültigkeit der nullten Näherung um den entsprechenden Faktor erweitert wird. Im Vergleich zu dieser Änderung variiert der Mittelwert nicht in so weiten Grenzen. Aus dem größten Fourierkoeffizienten $S_{\max}$ haben wir das Argument der Besselfunktion für die höchste Ordnung des Strukturfaktors, die wir berechnen wollen, bestimmt (Tab. 6, Zeile 4). Die Zahl der bei diesem Argument in Gleichung 43.3 zu berücksichtigenden Ordnungen der Besselfunktion sind in der nächsten Zeile der Tabelle 6 zusammengestellt. Es ist offensichtlich, daß die Näherungsgleichung 47.2 bei so großen Argumenten nicht mehr gilt. Die Verkleinerung des maximalen Fourierkoeffizienten führt zu einer erheblichen Erweiterung des Gültigkeitsbereichs der Näherungsgleichungen.

Diese Überlegungen führen zu einer Entwicklung der Gleichung 43.3 in Näherungsgleichungen, die wir nach der Zahl der berücksichtigten Ordnungen der Besselfunktion aufbauen. Unter der oben überprüften Annahme, daß alle S_n^M klein sind, ergibt sich folgende Darstellung:

$$\begin{aligned}
 F(h) = & \prod \frac{J_0(2\pi h S_n^M)}{J_0(2\pi h S_n^M)} \cdot \left\{ F^M(h) + \right. \\
 & + \sum \frac{J_1(2\pi h S_n^M)}{J_0(2\pi h S_n^M)} (F^M(h+n)e^{i\varphi_n} - F^M(h-n)e^{-i\varphi_n}) \\
 & + \sum \frac{J_2(2\pi h S_n^M)}{J_0(2\pi h S_n^M)} (F^M(h+2n)e^{2i\varphi_n} - F^M(h-2n)e^{-2i\varphi_n}) \\
 & + \dots \left. \right\}
 \end{aligned}
 \tag{52.1}$$

Das Produkt der Besselfunktionen nullter Ordnung wurde aus dem Ausdruck herausgezogen. Die dadurch auftretenden Glieder

$$\frac{J_p(2\pi h S_n^M) e^{ip\varphi_n}}{J_0(2\pi h S_n^M)}
 \tag{52.2}$$

zeigen, daß in jedem Produktterm nur ein p_n von 0 verschieden ist. Die Terme mit mehr als einem $p_n \neq 0$ sind vernachlässigt, denn wenn die erste Ordnung der Besselfunktion klein gegen die nullte Ordnung ist, dann wird das Produkt zweier Terme der ersten Ordnung quadratisch klein.

Die angegebene Entwicklung zeigt deutlich den engen Zusammenhang zwischen den Strukturfaktoren der reinen Dichteentwicklung $F^M(h)$ und den Strukturfaktoren $F(h)$. Für kleine Ordnungen werden die Beiträge der Besselfunktion sehr klein, so daß als nullte Näherung gilt:

$$F(h) \approx F^M(h)
 \tag{52.3}$$

Das Gleichungssystem 52.1 formulieren wir in Matrixschreibweise:

$$\underline{F} = \mathcal{F} \cdot \underline{F}^M \quad 53.1$$

Die Matrix $\mathcal{F}$ enthält - abgesehen von der trivialen Fouriertransformation zur Bestimmung der F^M - alle nichtlinearen Prozesse der Strukturbestimmung, d. h. die in dem Gleichungssystem enthaltenen Produkte von Besselfunktionen. Für den Fall, daß nur 1 Fourierkoeffizient S_m^M von 0 verschieden ist, haben wir diese Matrix schon in 2.2.3 aufgestellt. $\underline{F}$ und $\underline{F}^M$ sind die ebenfalls dort eingeführten Spaltenvektoren der Strukturfaktoren. Der Vektor $\underline{F}^M$ folgt aus der Besetzungsdichte der Stützpunktverteilung:

$$\underline{F}^M = \mathcal{F}_0 \cdot \underline{f} \quad 53.2$$

$\underline{f}$ ist der Spaltenvektor der Besetzungsdichte $f_k = \rho_0(k/M)$ und $\mathcal{F}_0$ die Matrix der Fouriertransformation. Für das Matrixelement gilt:

$$\mathcal{F}_{0,jk} = e^{2\pi i \frac{jk}{M}} \quad 53.3$$

Die Inverse dieser Matrix läßt sich nach den Beziehungen für die Fouriertransformation unmittelbar angeben:

$$\mathcal{F}_{0,jk}^{-1} = e^{-2\pi i \frac{jk}{M}} \quad 53.4$$

Damit läßt sich das Strukturproblem folgendermaßen in Matrixschreibweise formulieren:

$$\underline{F} = \mathcal{F} \cdot \mathcal{F}_0 \cdot \underline{f} \quad 53.5$$

Diese Gleichung gilt mit der Genauigkeit, mit der die Matrix $\mathfrak{F}$ bestimmt wurde. Bei den einzelnen Näherungen wird nur diese Matrix geändert. In der nullten Näherung nimmt diese Matrix Diagonalform an.

Die Komponenten des Vektors $\underline{f}$ sind bis auf die Reihenfolge, die die lexikographische Anordnung der Struktur festlegt, bekannt.

2.2.5 Verfahren zur Analyse von Strukturen aus verschiedenen Atomen

Mit der Gleichung 53-5 haben wir das Strukturproblem in zwei Teilaufgaben zerlegt: in einen linearen und in einen nichtlinearen Anteil. Die Bestimmung des nichtlinearen Anteils, der durch die Verschiebungsfunktion erfaßt wird, läuft bei gegebener lexikographischer Anordnung der Atome in der Zelle ganz ähnlich wie bei den im Teil 1 diskutierten Beispielen. Wir setzen daher zunächst voraus, daß die Reihenfolge der Atome in der Elementarzelle bekannt ist. Damit ist der Vektor $\underline{F}^M$ gegeben.

2.2.5.1 Bestimmung der Verschiebungsfunktion bei gegebener Dichtewelle

Die Verschiebungsfunktion ermitteln wir aus einer Näherungsformel, die wir durch Entkopplung von Gleichung 52.1 erhalten. Die betragsmäßig größten Beiträge werden sich ergeben, wenn wenigstens einer der Faktoren des Besselprodukts groß wird. Zwei spezielle Terme liefern den Hauptbeitrag:

$$F(h) = F^M(h) + F^M(0) \cdot \mathfrak{F}_1(2\pi k S_A^M) e^{-i\varphi_A} \quad 54.1$$

Diese Näherungsformel ist identisch mit der in Teil 1 abgeleiteten nullten Näherung (Gleichung 21.2), wenn man von dem Anteil der Dichtewelle $F^M(h)$ absieht. Durch die Optimierung der Beschreibung hat sich der Gültigkeitsbereich er-

weitert, so daß wir jetzt zur Bestimmung der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion mit dieser Näherung auskommen.

Als erstes Beispiel untersuchen wir die im Teil 1 eingeführte zentrosymmetrische Struktur mit 50 gleichen Atomen. In die Struktur werden 40 Leerstellen eingebaut. Das führte zu der in Tabelle 6 diskutierten Veränderung des Mittelwerts der Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion. In den Spalten 2 bis 4 der Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Rechnungen zusammengestellt. Nach Gleichung 54.1 wurden aus den bekannten Strukturfaktoren $F(h)$ und $F^M(h)$ die Fourierkoeffizienten S_n^M berechnet. Die Entscheidung über die Phase φ_h ist unmittelbar aus Gleichung 54.1 zu entnehmen: mit $F^M(0) = 1$ wird der Beitrag

$$F^M(0) \cdot \sum_1 (\exp i\varphi_h S_n^M) e^{-i\varphi_h} \quad 55.1$$

nur bei $\varphi_h = \pi$ positiv. Unter der Voraussetzung gleicher Phasen von $F(h)$ und $F^M(h)$, die im Bereich kleiner h gut erfüllt ist, kann die Phase φ_h eindeutig bestimmt werden. Die Übereinstimmung der aus der Näherung berechneten S_n^M mit den genauen Werten (Spalte 11) ist so gut, daß die Bestimmung der Struktur mit den herkömmlichen Verfeinerungsmethoden sichergestellt ist.

Im nächsten zentrosymmetrischen Beispiel wurde bei gleicher Verschiebungsfunktion das Streuvermögen der einzelnen Stützpunkte gemäß Abb. 9 a geändert. Die Zahl der Leerstellen wurde beibehalten. Die numerischen Werte sind in den Spalten 5 bis 7 der Tabelle 7 aufgeführt. Die Übereinstimmung der aus der Näherungsgleichung 54.1 bestimmten Verschiebungsfunktion mit der genauen Verschiebungsfunktion ist überraschend gut. In diese Struktur wurden 8 weitere Leerstellen eingebaut (Abb. 9 b). In beiden Fällen kann die Verschiebungsfunktion

h	F(h)	$F^0(h)$	Näher. S_h^0	F(h)	$F^0(h)$	S_h^0	F(h)	$F^0(h)$	S_h^0	S_h^0 exakt
1	16.99	17.18	0.0005	5.25	5.42	0.0008	2.81	2.98	0.0006	0.00067
2	3.20	2.53	-0.0014	-1.29	-2.19	-0.0014	1.06	0.56	-0.0009	-0.00163
3	6.48	2.33	0.002	-3.24	-1.49	0.0019	-5.48	-3.65	0.0021	0.0014
4	-4.69	-0.26	0.0038	-4.80	-0.26	0.0037	2.66	7.01	0.0036	0.0031
5	-7.51	-8.74	-0.0008	-5.85	-7.36	-0.001	-5.40	-7.08	-0.0011	-0.0012
6	-2.84	-5.99	-0.0016	-2.40	-5.59	-0.0016	-6.63	-11.18	-0.0024	-0.0012
7	0.14	-2.28	-0.0011	0.96	-1.64	-0.0011	3.25	0.29	-0.0014	-0.0006
8	2.90	3.80	0.0004	2.76	4.31	0.0006	-2.78	0.86	0.0014	0.0011
9	5.20	2.29	-0.0011	4.78	1.12	-0.0013	3.78	-0.11	-0.0014	-0.0011
10	2.44	6.86	0.0014	3.14	7.80	0.0015	7.80	15.04	0.0023	0.0009
11	0.10	3.68	0.001	0.35	2.81	0.0008	-5.11	-1.89	0.001	0.0004
12	-1.13	7.26	0.0023	-0.70	7.47	0.0022	-2.69	4.11	0.0019	0.0018
	50 gleiche Atome 40 Leerstellen Atomlagen Tab. 1 a	50 versch. Atome, Abb. 9 a 40 Leerstellen Atomlagen Tab. 1 a		43 Atome, Abb. 9 b 47 Leerstellen Atomlagen Tab. 1 a						

Tab. 7

Bestimmung der Verschiebungsfunktion bei gegebener Dichtefunktion.
Übersicht über die Ergebnisse für die zentrosymmetrischen Beispiele.

genügend genau für die vollständige Lösung des Strukturproblems aus der Näherungsgleichung 54.1 bestimmt werden.

Auch bei azentrischen Strukturen liefert die nullte Näherung genügend genaue Ergebnisse für die Verschiebungsfunktion. Wir gehen wieder aus von dem in Teil 1 eingeführten azentrischen Beispiel mit 50 gleichen Atomen. Das Streuvermögen haben wir mit zwei verschiedenen Dichtewellen moduliert, die in Abb. 12 a und 12 b dargestellt sind. In beiden Beugungsbildern sind die Strukturfaktoren $F(54)$ betragsmäßig am größten. Daher legen wir der Beschreibung ein Untergitter von 54 Stützpunkten zugrunde, was die Einführung von 4 weiteren Leerstellen bedingt. Mit dieser neuen Stützpunktzuordnung erhalten wir die in Tabelle 6 zusammengestellten Werte für die mittlere Größe der Fourierkoeffizienten. Die aus Gleichung 54.1 bestimmten Näherungswerte für die Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion sind in Tabelle 8 enthalten.

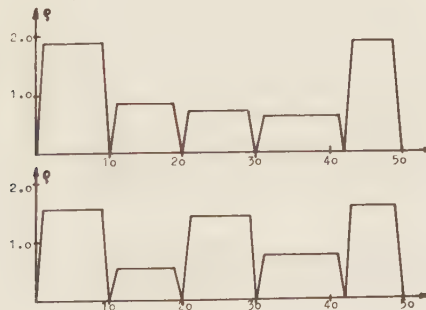


Abb. 12

Dichtefunktion für die azentrischen Beispiele

Die Werte für das Modell mit der Dichtefunktion aus Abb. 12 a sind in den Spalten 1 bis 6, die für das Modell aus Abb. 12 b sind in den Spalten 7 bis 12 enthalten. Die genauen Werte für die Fourierkoeffizienten stehen in den Spalten 13 und 14. Die Übereinstimmung ist für die Atomlagenbestimmung genügend genau.

Damit ist nachgewiesen, daß die Optimierung der Beschreibung zu der erwünschten Erweiterung des Gültigkeitsbereichs der Näherungsgleichungen geführt hat.

Eine weitere Verbesserung der Näherungsgleichungen, die wir bei unseren Beispielen nicht verwenden mußten, leiten wir aus Gleichung 52.1 ab.

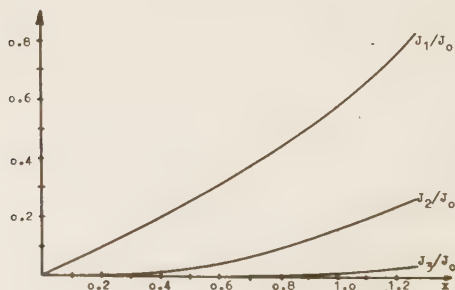


Abb. 13 Verlauf des Quotienten aus Besselfunktionen J_n/J_0 für kleine Argumente

Wir untersuchen zunächst den Verlauf der Funktion

$$f(x) = \frac{J_1(x)}{J_0(x)}$$

n, k	$F(k)$	$\psi(k)$	$F^S(k)$	$\chi(k)$	S_n^S	φ_n^S	$F(k)$	$\psi(k)$	$F^S(k)$	$\chi(k)$	S_n^S	φ_n^S	exakte Werte S_n^S	exakte Werte φ_n^S
1	15.59	0.078	16.02	0.081	0.0018	-0.36	33.03	0.056	33.52	0.368	0.0020	-0.32	0.0018	-0.10
2	22.09	-0.010	21.26	-0.003	0.0020	1.32	13.86	0.033	13.69	0.053	0.0025	1.38	0.0026	1.39
3	9.56	0.330	8.78	0.342	0.0010	0.57	0.56	-0.041	0.94	0.682	0.0012	0.79	0.0007	0.70
4	8.62	0.652	9.55	0.653	0.0009	0.62	6.82	0.058	8.46	0.615	0.0019	0.55	0.0012	0.74
5	11.10	0.501	10.05	0.565	0.0028	0.36	13.94	0.502	12.00	0.548	0.0028	0.30	0.0025	0.30
6	6.89	0.558	4.56	0.545	0.0012	-0.17	8.86	0.575	7.05	0.585	0.0010	-0.08	0.0009	-0.01
7	3.04	0.538	7.68	0.518	0.0020	0.98	2.88	0.361	6.43	0.420	0.0017	1.10	0.0020	1.12
8	8.10	0.272	11.71	0.162	0.0014	-0.29	5.81	0.201	8.01	0.212	0.0009	-0.48	0.0012	-0.28
9	3.91	0.458	8.93	0.482	0.0017	0.99	2.05	0.384	5.19	0.465	0.0013	0.98	0.0014	0.99
10	0.79	0.364	6.46	-0.020	0.0022	0.06	1.68	0.398	3.91	-0.022	0.0017	0.09	0.0022	0.06
11	6.95	0.595	9.81	0.624	0.0010	0.63	9.05	0.576	10.54	0.630	0.0011	0.43	0.0016	0.57
12	7.68	0.560	8.73	0.562	0.0004	0.85	7.61	0.580	8.40	0.563	0.0004	1.17	0.0009	1.15
13	2.07	0.748	3.88	0.240	0.0014	-0.48	2.11	0.544	4.47	0.320	0.0011	-0.49	0.0018	-0.46
azentr. Beispiel: Atomlagen n. Tab. 1 b Dichtefunktion nach Abb. 12 a							azentr. Beispiel: Atomlagen n. Tab. 1b Dichtefunktion nach Abb. 12 b							

Tab. 8 Bestimmung der Verschiebungsfunktion bei gegebener Dichtefunktion.
Übersicht über die Ergebnisse für die azentrischen Beispiele.

den wir in Abb. 13 dargestellt haben. Näherungsweise gilt:

$$\frac{F_1(x)}{F_0(x)} = n \cdot \frac{F_1(x)}{F_0(x)} \quad 60.1$$

Diese Beziehung verwenden wir zur Vereinfachung von Gleichung 52.1:

$$F(h) = \prod_n F_0(2\pi h S_n^M) \cdot \left\{ F^M(h) + h \cdot \sum_n \frac{F_1(2\pi S_n^M)}{F_0(2\pi S_n^M)} (F^M(h+n)e^{iq_n} - F^M(h-n)e^{-iq_n}) \right\} \quad 60.2$$

Das Gleichungssystem läßt sich in Matrixform angeben:

$$\left(\frac{F(h)}{\prod F_0} - F^M(h) \right) \cdot \frac{1}{h} = F^M \cdot \underline{X} \quad 60.3$$

wobei $\underline{X}$ der Spaltenvektor mit den Elementen $J_1(2\pi S_n^M)/J_0(2\pi S_n^M)$ ist. Die Matrix F^M enthält die mit den Phasengliedern multiplizierten Fourierkoeffizienten der Dichtefunktion. Die Phasen müssen zunächst aus der nullten Näherung bestimmt werden. Bei vorgegebenem $F^M(h)$ ist dieses System lösbar.

In diesem Abschnitt haben wir Verfahren zur Bestimmung der Verschiebungsfunktion bei gegebener Dichtefunktion abgeleitet. Dabei hat die Optimierung der Beschreibung zu der angestrebten Erweiterung des Gültigkeitsbereichs der nullten Näherung geführt, mit der eine Separation der Gleichungen möglich wurde. Der entscheidende Schritt war die Bestimmung der Stützpunktzahl unmittelbar aus dem Beugungsbild. Dieser Vorgang hat die Bestimmung der Verschiebungsfunktion bei gegebener Dichtewelle auf ein fast triviales Problem reduziert.

2.2.5.2 Methoden zur Bestimmung der Dichtewelle aus dem Beugungsbild

In diesem Abschnitt wollen wir untersuchen, wie aus einem gegebenen Beugungsbild Aussagen über die Dichtewelle gewonnen werden können.

Bei gegebener Zusammensetzung ist für jedes Element - wobei wir Leerstellen als Element mit dem Streuvermögen 0 bezeichnen - die Zahl der von diesem Element in der Struktur vorhandenen Atome bekannt. Damit ist in Gleichung 53.5 die Größe der Komponenten des Vektors $\underline{f}$ bekannt. Die Reihenfolge der Komponenten ist in vielen Fällen aus Gründen der chemischen Bindung sehr stark eingeschränkt. Frei wählbar sind im Prinzip nur die Leerstellen, die wir zunächst zu bestimmen versuchen. Auch hier werden sich mit zusätzlicher chemischer Information über interatomare Abstände sehr viele Möglichkeiten ausschließen lassen, so daß die Bestimmung der Reihenfolge der Atome in der Elementarzelle ein durchaus lösbares Problem darstellen sollte. Wir nehmen an, von der unbekannten Struktur sei eine endliche Anzahl von möglichen lexikographischen Anordnungen gegeben. Vernachlässigen wir die Verschiebungsterme, dann nimmt die Matrix $\mathbf{F}$ in Gleichung 53.1 die Form einer Einheitsmatrix an. Somit gilt - wenigstens im Bereich kleiner h -

$$F(h) \approx F^N(h) \quad 61.1$$

Damit können wir aus der endlichen Anzahl der Möglichkeiten die richtige auswählen und haben den Vektor F^M unmittelbar aus dem Beugungsbild bestimmt. In der Auswahl der möglichen Anordnungen der Atome, die im eindimensionalen Fall unmittelbar aus den Bindungsverhältnissen abzulesen ist, besteht demnach das Strukturproblem. Es ist offensichtlich, daß die Bestimmung einer plausiblen Anordnung auch im Fall dreidimensionaler Strukturen leichter zu lösen ist als die Bestimmung der Atomkoordinaten. Wieviel chemische Information zur Einschränkung der möglichen Anordnungen benutzt werden kann, hängt von der untersuchten Struktur ab. Die Ableitung weiterer allgemeiner Aussagen zur Einschränkung der möglichen Dichtefunktionen erscheint daher erst bei der Analyse dreidimensionaler Strukturen sinnvoll.

2.3 Der Anwendungsbereich des Verfahrens

Im ersten Teil dieser Arbeit haben wir das Ziel verfolgt, die Möglichkeiten der Darstellung von Strukturen durch Verschiebungswellen zu veranschaulichen. Wir hatten dabei als Zusatzinformation im wesentlichen den vorgegebenen Mindestabstand der Atome benutzt. Durch diese Überlegungen wurde die Zahl der aus dem Beugungsbild zu bestimmenden Parameter erheblich reduziert.

Im zweiten Teil haben wir einen Schritt in Richtung der Analyse reeller Strukturen getan. Die zusätzlich eingeführte chemische Information hat die Auswahl einer geeigneten Stützpunktzuordnung zu entscheiden. Durch die Optimierung der Beschreibung, die in der Einführung einer geeigneten Zahl von "Leerstellen" besteht, ist die Lösung des nicht-linearen Anteils der Strukturanalyse in den Hintergrund getreten gegenüber der Bestimmung der lexikographischen Anordnung der Atome in der Elementarzelle. Diese Aufgabe erscheint als vergleichbar einfach gegenüber dem vollständigen Strukturanalyseproblem. Mit dieser Darstellung ist eine Form erreicht, in die sich in sehr übersichtlicher Weise chemische Information einbauen läßt. Damit ist das eingangs gestellte Ziel erreicht.

Nach den vorstehenden Überlegungen ist die Methode in den Fällen anwendbar, wo die Zahl der Möglichkeiten, lexikographische Anordnungen für die Struktur zu finden, beschränkt ist. Das scheint die Anwendbarkeit zunächst sehr stark einzuschränken. Nach unserer Ansicht ist dies jedoch nur bedingt richtig, denn die von uns gewählte Form der Darstellung erfordert zunächst ein Umdenken des Strukturanalytikers. Dieser war bisher gewohnt, möglichst genaue Modelle zu entwerfen. In unserer Darstellung ist das Problem des Modellentwurfs im wesentlichen auf das Festlegen der Löcher in der Struktur reduziert. Diese geänderte Fragestellung wird mit

Sicherheit zu weiteren Methoden der Bestimmung der lexikographischen Anordnung führen, die an den Eigenschaften dreidimensionaler Strukturen entwickelt werden sollten.

Einige Methoden, in der Frage nach der Dichtewelle weiterzukommen, sind abzusehen. Im ersten Stadium der Strukturanalyse ist ein reiner Verschiebungsansatz zu verwenden, der über die Phasenbeziehung für die Strukturfaktoren Vorschläge für die Dichteanordnung liefert. Ist ein Beugungsbild mit einer gewissen Auflösung ausgewertet, dann ist das Dichteproblem genügend genau gelöst. Die weitere Analyse der Struktur kann durch die Einführung einer stark konvergenten Verschiebungswelle ausgeführt werden. Mit diesem Verfahren können schlecht aufgelöste Strukturen in einfacher Weise verfeinert werden.

Mit diesen Andeutungen, wie das Verfahren weiter zu entwickeln ist, wollen wir diesen Abschnitt beenden. Wir haben versucht, die dem eindimensionalen und dem dreidimensionalen Fall gemeinsamen Fragestellungen zu untersuchen, um bei einer Ausdehnung des Verfahrens für die Analyse dreidimensionaler Strukturen die Richtung der Arbeit festzulegen.

2.4 Anwendungsbeispiel:

Interpretation des diffusen Beugungsbildes von Legierungen

In diesem Abschnitt verwenden wir die von uns entwickelte Methode zur Interpretation des diffusen Anteiles des Beugungsbildes einer kupferarmen Aluminiumlegierung. Es soll gezeigt werden, daß durch den formalen Übergang Stützpunktzahl $M \rightarrow \infty$ der diffuse Anteil des Beugungsbildes eines fehlgeordneten Kristalls ausgewertet werden kann.

Zur Erklärung der mechanischen Eigenschaften kupferarmer Aluminiumlegierungen (4 - 5 % Cu) wurde von Preston (1938) und Guinier (1942) ein Modell entwickelt, das die Kupferatome im Gitter in plättchenförmigen Ausscheidungen lokalisiert. Auf dieses Modell wurden die Autoren durch die Interpretation des diffusen Anteils des Beugungsdiagramms geführt. Im Röntgenbeugungsdiagramm dieser Legierungen werden diffuse Verbindungen auf den reziproken Gitterstäben (100) beobachtet. Die eindimensionale Intensitätsverteilung im reziproken Gitter deutet auf ebene Fehler im Kristallgitter; die Baufehler sind Ebenen des Kristalls, die mit Kupferatomen besetzt sind. In dem ursprünglichen Modell von Guinier ersetzten die Kupferatome im Ausscheidungsbereich die Aluminiumatome. Das führte wegen der kleineren Atomradien des Kupfers ($r_{\text{Cu}} : r_{\text{Al}} = 0.89$) zu einer Deformation des Gitters in den der Ausscheidung benachbarten Ebenen.

Guinier berücksichtigt in seinem Modell eine Verschiebung der der Ausscheidung unmittelbar benachbarten Ebene. Auf diesem Modell baute Gerold (1954) seine Untersuchung über die Struktur der Guinier-Preston-Zonen auf. Er berücksichtigt Verschiebungen der nächsten Nachbarebenen. Bei Verzerrungen des Gitters bis zur 15ten Ebene gelangt er zu einer guten Übereinstimmung der berechneten diffusen Streuung mit dem im Beugungsbild beobachtbaren diffusen Anteil.

Toman (1957) erweiterte dieses Modell, indem er die Ausscheidung der Kupferatome in mehreren benachbarten Ebenen lokalisierte. In seinem Modell sind die ersten 10 benachbarten Ebenen mit exponentiell abnehmendem Kupfergehalt besetzt, das führt zu Verschiebungen der ersten 4 Netzebenen. Zu diesem Modell gelangt er durch direkte Interpretation der diffusen Streuung auf den Gitterstäben ($h00$).

Wir stellen uns hier die Frage, ob mit dem von uns entwickelten Verfahren eine unmittelbare Interpretation des diffusen Beugungsbildes möglich ist. Dazu werden wir zunächst das Ausscheidungsmodell auf ein eindimensionales Modell zurückführen, um dann auf dieses den von uns entwickelten Formalismus anzuwenden.

2.4.1 Eindimensionales Modell der Guinier-Preston-Zonen

Das räumliche Modell der Guinier-Preston-Zonen läßt sich auf ein eindimensionales zurückführen. Die Ausscheidungszone ist eine Störung im Gitter des kubisch flächenzentriert kristallisierenden Aluminiums. Wird die Störung aus dem Gitter herausgeschnitten und durch ein ideales Kristallstück ersetzt, dann erhalten wir im Beugungsbild nur scharfe Reflexe und keinen diffusen Untergrund. Das reziproke Gitter ist raumzentriert, d. h. es genügt der Auslöschungsregel, daß entweder alle h , k , l gerade oder alle ungerade sind. Die Intensität der scharfen Reflexe interessiert in diesem Zusammenhang nicht.

Die herausgeschnittene Störung liefert den diffusen Anteil des Beugungsbildes. Abgesehen von der Verzerrung des Gitters in der Nähe der Kupferausscheidung ist auch dieser Teil des Kristalls flächenzentriert. Nehmen wir die Normale der Ausscheidungsebene in a -Richtung des Kristallgitters an, dann erscheint die diffuse Intensität auf dem Gitterstab ($h00$) und genügt der Auslöschungsregel $h = 2n$.

Die Guinier-Preston-Zone läßt sich in dieser Nomenklatur eindimensional beschreiben durch punktförmige Streukörper, die - abgesehen von der unmittelbaren Umgebung der eingebauten Störung, die wir in den Ursprung des Koordinatensystems legen - in gleichen Abständen angeordnet sind. Die Anordnung der Streuzentren ist zentrosymmetrisch.

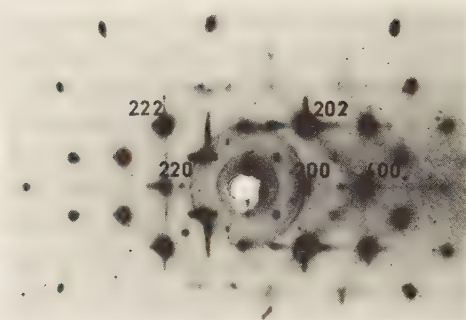


Abb. 14 Röntgen-Beugungsbild einer Cu Al Legierung
(Monochromatische Schwenkaufnahme)

Eine Übersicht über den qualitativen Intensitätsverlauf im Beugungsbild solcher Legierungen zeigt Abb. 14. Die Schwenkaufnahme, die ich Herrn Prof. Dr. Jagodzinski verdanke, wurde mit monochromatischer Molybdänstrahlung und Verstärkerfolie gewonnen. Um den diffusen Anteil deutlich sichtbar zu machen, wurde sie erheblich überbelichtet. Die schwachen Reflexe sind $\lambda/2$ und $\lambda/3$ Reflexe. Der Papierabzug wurde von einem Diapositiv reproduziert. Wegen des geringen Auflösungsvermögens dieser Übersichtsaufnahme greifen wir zur Auswertung auf die Meßergebnisse von Gerold (1954) zurück.

Charakteristisch für die Verteilung des diffusen Untergrundes ist die Asymmetrie des Intensitätsverlaufs. Lediglich über den Grad der Asymmetrie machen die verschiedenen Autoren unterschiedliche Angaben. Dies ist ein Hinweis, daß Verschiebungsanteile im großen Ausmaß an der Entstehung der Störung beteiligt sein müssen, denn reine Dichtestörungen erzeugen symmetrische Verteilungen.

Wir versuchen daher zunächst eine Beschreibung des Intensitätsverlaufs durch einen reinen Verschiebungsansatz.

Wir nehmen an, der Betrag der Verschiebung der der Störung benachbarten Ebenen nimmt exponentiell mit dem Abstand von der eingebauten Störung ab. Die Verschiebungsfunktion wird durch folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$s(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x=0 \\ -\alpha e^{-\beta x} & \text{für } x > 0 \\ \alpha e^{\beta x} & \text{für } x < 0 \end{cases} \quad 67.1$$

Die Fourierkoeffizienten S_n der Verschiebungsfunktion lassen sich in Abhängigkeit von den Parametern α und β berechnen. (Zur Vereinfachung lassen wir in den Integralen $M \rightarrow \infty$ gehen).

$$\begin{aligned} S_n &= \int_{-M/2}^{M/2} s(x) e^{2\pi i n x} dx \\ &= \frac{4\pi i \alpha}{\beta^2 + (2\pi n)^2} \end{aligned} \quad 67.2$$

Die Funktion ist für große n proportional $1/n$ gedämpft und nimmt im Maximum folgenden Wert an:

$$\lim_{n \rightarrow 0} S_n = \frac{4\pi i \alpha}{\beta^2} \quad 67.3$$

2.4.2 Qualitative Bestimmung des Intensitätsverlaufes

Mit der in Gleichung 21.2 angegebenen Näherung verschaffen wir uns einen Überblick über den Intensitätsverlauf auf dem reziproken Gitterstab (h). Für den Strukturfaktor gilt näherungsweise:

$$F(h) = M \cdot F_1(2\pi h S_n) e^{-i\varphi h} \quad 67.4$$

In der Umgebung eines scharfen Reflexes werden zusätzliche Glieder wirksam, weil in diesem Bereich die Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion betragsmäßig groß werden und daher der Gültigkeitsbereich der nullten Näherung überschritten wird; es gilt:

$$F(H \pm h) = M \cdot \left\{ J_{\pm 1}(2\pi(H \pm h)S_h) e^{\pm i\psi_h} + J_2(2\pi(H \pm h)S_{\frac{h}{2}}) + \sum_{n-m=h} J_1(2\pi(H \pm h)S_n) \cdot J_1(2\pi(H \pm h)S_m) \right\} \quad 68.1$$

Aus der Zunahme des Arguments der Besselfunktion folgt ein Teil der Asymmetrie des Intensitätsverlaufes. Das erste Glied der Gleichung 68.1 wechselt das Vorzeichen beim Durchgang durch den scharfen Reflex. Wegen der Verschiebung der Ebenen auf die eingebaute Kupferfläche hin werden alle Phasenglieder $\psi_n = \frac{\pi}{2}$. Das zweite Glied der Gleichung ist immer positiv, da $J_{-2}(z)$ und $J_2(z)$ positiv sind und das Phasenglied den Wert 1 annimmt. Somit verstärkt dieses Glied die Asymmetrie der Intensitätsverteilung. Das dritte Glied ist auf beiden Seiten des Reflexes im Bereich kleiner Abstände von diesem negativ, da immer eine Besselfunktion mit der Ordnung -1 zu berücksichtigen ist. Es bewirkt die starke Intensitätszunahme unmittelbar vor dem Reflex und das verzögerte Einsetzen nach dem scharfen Reflex (Vergleich mit Abb. 15).

Der hier diskutierte Intensitätsverlauf verstärkt sich mit zunehmender Ordnung des scharfen Reflexes. Im Beugungsbild tritt dieser Effekt wegen der Temperaturschwingungen und der endlichen Ausdehnung der Atome in den Hintergrund. Charakteristisch ist der Quotient der maximalen Strukturamplitude unmittelbar vor und nach dem Reflex. Dieser Quotient ändert sich nicht bei Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung der Atome und ihrer thermischen Schwingung durch Multiplikation der Intensitätsverteilung mit

einer geeigneten Gaußfunktion. Daher passen wir die Meß-
ergebnisse über diesen Quotienten an.

2.4.3 Quantitative Bestimmung des Intensitätsverlaufes

Die Verschiebungsfunktion läßt sich unmittelbar aus der
Kleinwinkelstreuung bestimmen. Diese Werte sind jedoch
meßtechnisch sehr schwer zugänglich. Den Exponenten β
bestimmen wir aus der nullten Näherung nach Gleichung:

$$\frac{F(H+h_1)}{F(H+h_2)} \approx \frac{J_1(2\pi(H+h_1)S_{h_1})}{J_1(2\pi(H+h_2)S_{h_2})} \approx \frac{(H+h_1) \cdot h_1 \cdot (\beta^2 + (2\pi h_2)^2)}{(H+h_2) \cdot h_2 \cdot (\beta^2 + (2\pi h_1)^2)} \quad 69.1$$

Die Auswertung des Intensitätsverlaufes in der Umgebung
des Reflexes (200) liefert β -Werte zwischen 0,1 und 0,4,
da die Berücksichtigung der Korrekturterme von Gleichung
68.1 nur qualitativ erfolgen kann.

Die Bestimmung des Parameters α kann unmittelbar aus der
normierten Intensität erfolgen nach der Gleichung:

$$|F(h)| \approx J_1(2\pi h S_h) \approx \frac{\pi \cdot h \cdot 4\pi h a}{\beta^2 + (2\pi h)^2} \quad 69.2$$

Zur Normierung ist die Intensitätsmessung am Ort des schar-
fen Reflexes durchzuführen und der Beugungsanteil des geord-
neten Kristalls abzuziehen. Da das experimentell nicht mög-
lich ist, sind wir bei der Anpassung dieses Parameters an
das Experiment auf Rechnung mit verschiedenen Modellen ange-
wiesen. Eine erhebliche Einschränkung der möglichen Modelle
könnte die Messung und Interpretation der Kleinwinkelstreuung
bringen.

	Messung Gerold	Modell Gerold	Modell B	Modell A	Modell C
maximale Verschiebung Δ		0.2	0.18	0.12	0.072
Halbwertsbreite		8	4.5	4.5	8
$F^+(200)/F^-(200)$	1.35	1.1	2.3	1.4	1.4
$F^+(400)/F^-(400)$	2.7	1.8	7.5	3.4	2.0

Tab. 9 Vergleich der verschiedenen Modelle für
die Guinier Preston Zone

In Tab. 9 vergleichen wir für drei plausibel gewählte Modelle den Quotienten der Strukturamplitude vor und nach dem Hauptreflex mit dem von Gerold bestimmten Verlauf und seinem Lösungsvorschlag. Die beste Übereinstimmung mit dem Meßergebnis erhalten wir, wenn die maximale Verschiebung der Aluminiumebenen in Richtung der Kupferebene mit etwa $0.12 \text{ \AA}$ angesetzt wird. Wählt man größere oder kleinere maximale Verschiebungen, dann wird die Übereinstimmung schlechter.

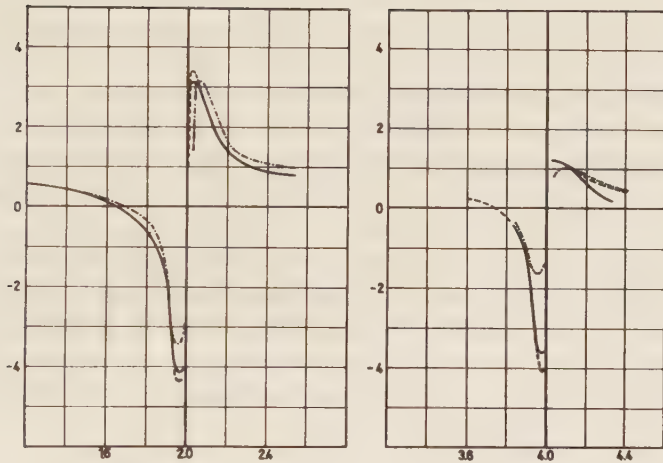


Abb. 15

Verlauf der Struktur Faktoren
für verschiedene Modelle der
Guinier Preston Zone

ausgezogene Linie: Messungen von Gerold
strichpunktiert: Modellvorschlag Gerold
unterbrochene Linie: unser Modell A

Die Übereinstimmung der berechneten Strukturamplitude (unterbrochene Linie in Abb. 15) mit dem experimentell bestimmten Verlauf (ausgezogene Linie in Abb. 15) ist vollkommen, mit Ausnahme kleiner Bereiche in der Nähe der scharfen Reflexe. Lediglich für $h > 4.1$ wird experimentell ein stärkerer Abfall beobachtet als das Modell liefert. Eine Verbesserung dieser Anpassung an den gemessenen Intensitätsverlauf erscheint erst bei genauerer Kenntnis der Meßergebnisse in größeren Bereichen zwischen den scharfen Reflexen sinnvoll. Die hier verwendeten Strukturamplituden wurden aus der Graphik 10 und 11 der Arbeit von Gerold (1954) entnommen.

Folgendes Ergebnis wollen wir festhalten:

Der diffuse Anteil der Intensität im Röntgenbeugungsbild kupferarmer Aluminiumlegierungen kann mit guter Genauigkeit quantitativ bestimmt werden. Die maximale Verschiebung der Aluminiumebenen beträgt in diesem Modell $0.12 \text{ \AA}$. Die Verschiebung der folgenden Ebenen nimmt exponentiell ab; sie beträgt nach 4 Ebenen noch $0.6 \text{ \AA}$. In dem Modell ist nur eine Netzebene im Zentrum der Störung mit Kupferatomen besetzt. Von Gerold wird zur Beschreibung dieses Intensitätsverlaufes ein Modell entwickelt, das zu erheblich größeren Verzerrungen des Gitters führt. In seinem Modell ist die erste Ebene um $0.20 \text{ \AA}$ verschoben. Die Verschiebung klingt linear mit dem Abstand von der Störung ab; sie beträgt nach 4 Ebenen noch $0.16 \text{ \AA}$.

2.4.4 Vergleich der Ergebnisse mit anderen Modellen

In dem ursprünglichen Modell von Guinier und Preston werden die Kupferatome in einer Netzebene lokalisiert. Das Streuvermögen dieser Störung ist in unserer eindimensionalen Darstellung punktförmig lokalisiert. Zur diffusen Streuung liefert die eingeschobene Kupferebene wegen des deltafunktionsartigen Charakters der Störung einen konstanten Beitrag. Die beobachtete Asymmetrie der Intensitätsverteilung rührt von der Verschiebung der zur Ausscheidung benachbarten Aluminiumebenen her.

Toman (1957) führt in seinem Modell einen variablen Kupfergehalt in den zur Ausscheidung benachbarten Ebenen ein. Der Anteil der Kupferatome nimmt mit zunehmendem Abstand von der Ausscheidungsebene exponentiell ab. Dieser Dichteverlauf allein führt im Beugungsbild zu einem symmetrischen Verlauf der Intensität in der Umgebung der scharfen Reflexe, der auf beiden Seiten des Reflexes positiv sein muß. Auch der Reflex (0 0 0) muß ähnlich verbreitert sein. Ein kleiner

Verschiebungsanteil kann diesen Intensitätsverlauf nicht wesentlich beeinflussen; daher sollte in der Nähe der scharfen Reflexe kein Nulldurchgang der Intensität zu beobachten sein. Die von Toman veröffentlichten Intensitätsdaten, die erheblich von den von Gerold gemessenen Werten abweichen, lassen eine Aussage über diese Frage nicht zu; von Gerold wird jedoch ein solcher Nulldurchgang eindeutig beobachtet.

Eine unmittelbare Entscheidung zwischen beiden Modellen ist durch Messungen der Kleinwinkelstreuung möglich. Gerold (1958) weist auf die erheblichen Unterschiede in den Meßergebnissen der beiden Autoren hin und bestreitet einen Anstieg der diffusen Intensität in der Nähe des Ursprungs des reziproken Gitters, die aus dem Modell von Toman folgen müßte.

Die gute Übereinstimmung der von uns berechneten Intensitätsverteilung mit der von Gerold experimentell bestimmten Verteilung macht darüberhinaus ein solches Modell nicht wahrscheinlich. Es zeigt sich auch bei diesem Beispiel, wie die Messung und Interpretation der Kleinwinkelstreuung die möglichen Modelle einschränken kann.

3. Ansätze für die Analyse von dreidimensionalen Strukturen

In den vorstehenden beiden Teilen haben wir uns auf die prinzipiellen Probleme der Darstellung von Strukturen durch Verschiebungs- und Dichtewellen beschränkt. Es wurde nachgewiesen, daß diese Form der Darstellung alle Möglichkeiten der herkömmlichen Beschreibung durch Atompositionen enthält. Darüberhinaus bieten sich eine Reihe von Möglichkeiten an, in dieser Form der Darstellung zusätzliche Information in das Ausgangsmodell der Struktur einzubauen und damit das Strukturproblem zu vereinfachen. Die an den eindimensionalen Beispielen entwickelten analytischen Methoden sollten die Wege zur Lösung des dreidimensionalen Strukturproblems vorzeichnen.

In diesem Teil wollen wir - ohne dabei in die Details zu gehen - die Ansätze für die Analyse von dreidimensionalen Strukturen diskutieren und die Möglichkeiten aufzeigen, wo das Verfahren unmittelbar durchgeführt werden kann.

3.1 Das Gleichungssystem für die Strukturfaktoren

3.1.1 Die Verschiebungsfunktion in drei Dimensionen

Das Kristallgitter sei durch die Grundvektoren der Translationssymmetrie $\underline{a}_1$, $\underline{a}_2$, $\underline{a}_3$ aufgespannt. Bezogen auf diese Basisvektoren ist die Elektronendichte periodisch. Ihre Fouriertransformierte ist somit nur an diskreten Punkten im Fourierraum - den Punkten des reziproken Gitters - von Null verschieden. Diese Punkte erfassen wir durch die Basisvektoren des reziproken Gitters $\underline{b}_1$, $\underline{b}_2$, $\underline{b}_3$. Sie sind mit den Basisvektoren des Kristallgitters durch die bekannten Beziehungen

$$\underline{a}_i \underline{b}_k = \delta_{ik} \quad 74.1$$

verknüpft. Die Elementarzelle wird durch ein Netz von Stützpunkten mit den Basisvektoren

$$\frac{1}{H_1} \underline{a}_1, \quad \frac{1}{H_2} \underline{a}_2, \quad \frac{1}{H_3} \underline{a}_3 \quad 75.1$$

unterteilt. Der Stützpunkt $\underline{i}$ mit der Elektronendichte

$$\rho \left(\frac{i_1}{H_1} \underline{a}_1 + \frac{i_2}{H_2} \underline{a}_2 + \frac{i_3}{H_3} \underline{a}_3 \right) \quad 75.2$$

wird durch den Vektor $\underline{S}(\underline{i})$ in der Elementarzelle verschoben. Die Komponenten der Verschiebungsfunktion in den drei Achsenrichtungen bilden ein Vektorfeld, das durch je drei Komponenten an den Stützpunkten analytisch beschrieben wird. Die Komponenten sind nicht unabhängig voneinander, weil das Vektorfeld wirbelfrei sein soll. Nach den Sätzen der Vektoranalysis gilt:

$$\text{rot } \underline{S}(\underline{x}) = 0 \quad 75.3$$

Daraus folgt:

$$\underline{S}(\underline{x}) = -\text{grad } \psi \quad 75.4$$

ψ ist eine skalare Potentialfunktion. Diese Funktion entwickeln wir in eine Fourierreihe:

$$\psi(\underline{x}) = \sum_{\underline{n}} u(\underline{n}) e^{2\pi i (\underline{n}_1 \underline{x}_1 + \underline{n}_2 \underline{x}_2 + \underline{n}_3 \underline{x}_3)} \quad 75.5$$

Aus ihr läßt sich das Vektorfeld der Verschiebung durch Gradientenbildung ableiten:

$$\begin{aligned} \underline{S}(\underline{x}) &= \sum_{\underline{n}} 2\pi i (\underline{n}_1 \underline{b}_1 + \underline{n}_2 \underline{b}_2 + \underline{n}_3 \underline{b}_3) u(\underline{n}) e^{-2\pi i \underline{n} \underline{x}} \\ &= \sum_{\underline{n}} 2\pi i \underline{n} u(\underline{n}) \sin(2\pi \underline{n} \underline{x} + \varphi_{\underline{n}}) \end{aligned} \quad 75.6$$

Der Potentialansatz unterliegt gewissen Einschränkungen: Punktatome werden aus einer homogenen Ladungsverteilung durch einen parabolischen Potentialansatz erzeugt. Der Einzugsbereich des Potentialtopfes bestimmt das Streuvermögen der Atome. Im Fall ausgedehnter Atome kann als Potentialfunktion eine Gaußfunktion gewählt werden. Das Zusammenwirken mehrerer dreidimensionaler Gaußfunktionen ist relativ leicht zu übersehen. Nicht so einfach liegen die Verhältnisse, wenn jedem Atom ein Stützpunkt zugeordnet werden soll, da die Zuordnung zu den nächsten Stützpunkten für übrig bleibende Atome zu sehr großen Verschiebungen führen kann. Bei der Analyse dreidimensionaler Strukturen wird somit die Einführung von Leerstellen in das Stützpunktgitter und damit die Einführung von Dichtewellen bereits im ersten Stadium des Analysevorgangs nötig.

3.1.2 Die Ableitung der Strukturfaktorgleichungen

Nach diesen prinzipiellen Überlegungen berechnen wir den Strukturfaktor $F(\underline{h})$ durch Fouriertransformation der verschobenen Elektronendichte:

$$F(\underline{h}) = \sum_{\underline{i}} \rho(\underline{i}) e^{2\pi i (\underline{i} + \underline{s}) \cdot \underline{h}} \quad 76.1$$

Dabei haben wir zur Vereinfachung der Gleichungen die Vektordarstellung verwendet. Es bedeuten im einzelnen:

$$\begin{aligned} \underline{i} &= \frac{i_1}{H_1} \cdot \underline{a}_1 + \frac{i_2}{H_2} \cdot \underline{a}_2 + \frac{i_3}{H_3} \cdot \underline{a}_3 \\ \underline{h} &= h_1 \underline{b}_1 + h_2 \underline{b}_2 + h_3 \underline{b}_3 \\ \underline{u} &= u_1 \underline{b}_1 + u_2 \underline{b}_2 + u_3 \underline{b}_3 \end{aligned} \quad 76.2$$

Setzen wir die Fouriertransformierte der Verschiebungsfunktion ein, dann erhalten wir die Gleichung

$$F(\underline{h}) = \sum_{\underline{i}} \varphi(\underline{i}) \exp \left\{ 2\pi i \left(\underline{i} \cdot \underline{h} + \sum_{\underline{n}} 2\pi \underline{h} \underline{n} U(\underline{n}) \sin(2\pi \underline{n} \cdot \underline{i} + \varphi_{\underline{n}}) \right) \right\} \quad 77.1$$

Die Summation über $\underline{i}$ ziehen wir nach der Einführung der Besselfunktion heraus und wir erhalten - ganz ähnlich wie im eindimensionalen Fall - die Gleichung:

$$F(\underline{h}) = \sum_{\{\underline{P}\}} F^M(\underline{h} + 2\underline{n} \underline{P}_0) \cdot \prod_{\underline{P}_0} J_{\underline{P}_0}(4\pi \underline{h} \underline{n} U(\underline{n})) e^{i \underline{P}_0 \cdot \underline{h}} \quad 77.2$$

Diese Gleichung ist identisch mit Gleichung 43.3, wenn wir dort die Verschiebungsfunktion aus einer eindimensionalen Potentialfunktion ableiten.

Die Strukturfaktoren der reinen Dichteverteilung, $F^M(\underline{h})$, sind analog zu Gleichung 39.2 periodisch und symmetrisch:

$$F^M(\underline{h} + \underline{h}) = F^M(\underline{h}) \quad F^M(\underline{h} - \underline{h}) = F^{*M}(\underline{h}) \quad 77.3$$

Daraus folgt für die Eckpunkte des Periodizitätsbereichs die Beziehung:

$$F^M(h_1, h_2, h_3) = F^M(0, 0, 0) \quad 77.4$$

3.2 Zusammenhang des Strukturanalyseproblems mit dem allgemeinen Satellitenproblem

Das Gleichungssystem 77.2 läßt sich unmittelbar für die Darstellung von Überstrukturen verwenden. Wir diskutieren dieses Beispiel, weil in gewissem Fall ein einfach harmonischer Ansatz für die Verschiebungsfunktion ein Beugungsdiagramm vollständig beschreibt. Um den Zusammenhang mit

der Darstellung von gewöhnlichen Strukturen zu erhalten, weichen wir von der durch Korekawa (1967) eingeführten Nomenklatur ab. Die hier abgeleiteten Gleichungen sind im Prinzip schon in der Arbeit von Korekawa enthalten.

Das Gitter der Überstruktur sei streng periodisch mit den Translationsvektoren $\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3$. In diesem Volumen sind $M_1 M_2 M_3$ Elementarzellen enthalten, jede von diesen ist durch N Atome ausgefüllt. Der Ort des k -ten Atoms in der i -ten Elementarzelle ist durch den Vektor

$$\underline{x}_i^k = \underline{x}_0^k + \underline{i} + \underline{s}^k(\underline{i}) \quad 78.1$$

gegeben. $\underline{s}^k(\underline{i})$ gibt die Verschiebung des k -ten Atoms in der i -ten Zelle gegenüber dem Ort des Atoms in der Zelle 0 an. Der Strukturfaktor $F(\underline{h})$ wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$F(\underline{h}) = \sum_{k=1}^N f_k e^{2\pi i \underline{h} \cdot \underline{x}_0^k} \cdot \sum_{\underline{i}} \varphi(\underline{i}) e^{2\pi i \underline{h} \cdot (\underline{i} + \underline{s}^k)} \quad 78.2$$

Somit ist die Beschreibung für jedes einzelne Atom k identisch mit Gleichung 77.2. Ist die Ebene gleicher Verschiebungsvektoren durch die Normale

$$\underline{n} = n_1 \underline{b}_1 + n_2 \underline{b}_2 + n_3 \underline{b}_3 \quad 78.3$$

definiert, dann vereinfacht sich die Verschiebungswelle zu:

$$\underline{s}^k(\underline{i}) = 2\pi \underline{n} \cdot \underline{U}^k(\underline{n}) \sin(2\pi \underline{n} \cdot \underline{i} + \varphi_3) \quad 78.4$$

und wir erhalten das Gleichungssystem:

$$F(\underline{h}) = \sum_{k=1}^N f_k e^{2\pi i \underline{h} \cdot \underline{x}_0^k} \cdot \sum_{\underline{n}} F(\underline{h} + \underline{p}_n \underline{n}) \mathcal{F}_{\underline{p}_n}(4\pi \underline{n} \cdot \underline{U}_n^k) e^{i \underline{p}_n \cdot \underline{U}_n} \quad 78.5$$

Nehmen wir weiterhin an, daß für alle Atome dieselbe Dichte- und Verschiebungswelle gilt, dann läßt sich die Summation über k herausziehen und wir erhalten:

$$F(\underline{h}) = \sum_{\{P\}} \tilde{F}(\underline{h}) \cdot F^M(\underline{h} + \underline{n}_P) J_{P_n}(4\pi^2 \underline{n} \cdot \underline{h} U_n) e^{iP_n \varphi_n} \quad 79.1$$

Die Näherung lautet bei gegebener Dichtefunktion

$$F(\underline{h}) = \tilde{F}(\underline{h}) \cdot \left\{ F^M(\underline{h} - \underline{n}) \cdot J_1(4\pi^2 \underline{n} \cdot \underline{h} U_n) e^{-i\varphi_n} + F^M(\underline{h}) \right\} \quad 79.2$$

In unserer Gitterdarstellung liegen die Hauptreflexe an den Punkten

$$F(h_1^0, h_2^0, h_3^0) = F(h_1 M_1, h_2 M_2, h_3 M_3) \quad 79.3$$

Sie sind in Richtung n_1, n_2, n_3 des reziproken Gitters von Satellitenreflexen begleitet. Der Strukturfaktor der Satellitenreflexe ist abhängig von der Ordnung der Besselfunktion; er wird durch

$$F(\underline{h}^0 + p \underline{n}) = \tilde{F}(\underline{h}) \cdot F^M(\underline{h} - \underline{n}) J_p(4\pi^2 \underline{n} \cdot \underline{h} U_n) e^{iP_n \varphi_n} \quad 79.4$$

gegeben, wenn wir den Dichtekoeffizienten $F^M(\underline{h}) = 0$ setzen. Wir erhalten auch hier den von Korekawa diskutierten Verlauf der Satellitenintensität in Abhängigkeit von der Ordnung des Strukturfaktors. Dem Einfluß der Dichtewelle tragen wir über $F^M(\underline{h})$ Rechnung. Damit ergibt sich ein Beugungsbild, das an jedem Hauptreflex die Aufspaltung in Satellitenreflexe zeigt, die entsprechend der Dichtefunktion moduliert sind.

3.3 Verbesserung der Auflösung von dreidimensionalen Strukturen

Die Beschreibung einer Struktur durch die Koordinaten von N Atomen ist fragwürdig, solange die atomare Auflösung nicht erreicht ist. Die Fouriertransformation ist eine eindeutig

umkehrbare Transformation, d. h. n Funktionswerten im Kristallraum werden genau $n/2$ komplexe Fourierkoeffizienten zugeordnet. Es gilt auch die Umkehrung: aus $n/2$ komplexen Fourierkoeffizienten können höchstens n unabhängige Werte der Elektronendichte bestimmt werden. Das Problem der Strukturanalyse ist demnach ohne Verlust an Information gelöst, wenn aus $M_1 M_2 M_3$ Strukturfaktoren die Elektronendichte an $M_1 M_2 M_3$ Stützpunkten errechnet wird. Verfahren zur Anpassung der Elektronendichte an den beobachteten Satz von Strukturfaktoren sind bisher nicht entwickelt worden, daher greift man zur Beschreibung von Strukturen auf die Darstellung in Atomkoordinaten zurück.

In diesem Abschnitt wollen wir die Verschiebungsfunktion zur Verfeinerung einer teilweise aufgelösten Elektronendichteverteilung benutzen. Die Fourierkoeffizienten der Verschiebungsfunktion sind sehr eng mit den Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren korreliert.

Ist eine Struktur teilweise aufgelöst, dann sind die Phasen der Strukturfaktoren in einem kugelförmigen Bereich um den Ursprung des reziproken Gitters bestimmt. Ist $K(\underline{x})$ eine Kastenfunktion, die in diesem Bereich 1 ist und außerhalb dieses Bereichs verschwindet, dann ist nach den Sätzen der Fouriertransformation die Elektronendichte ρ des Kristalls mit der Fouriertransformierten der Kastenfunktion zu falten. Dieser Faltungsprozeß führt zu dem bekannten Abbrucheffekt, der die Interpretation des Bildes der Elektronendichte erschwert. Er läßt sich umgehen, wenn der Bereich des reziproken Gitters statt durch eine Kastenfunktion durch eine Gaußfunktion ausgewählt wird. Wir nehmen also an, der bekannte Bereich des reziproken Gitters sei durch eine geeignete Gaußfunktion $G^n(\underline{h})$ erfaßt.

$$F^n(\underline{h}) = F(\underline{h}) \cdot G^n(\underline{h})$$

Die zugehörige Elektronendichte entsteht durch Faltung mit der Fouriertransformierten der Gaußfunktion:

$$\rho^n(x) = \int_{\text{zelle}} \rho(\tau-x) \cdot g(\tau) d\tau \quad 81.1$$

Dieser Prozeß führt, entsprechend der begrenzten Auflösung, zu einer Verbreiterung der Peaks der Elektronendichte.

Auf die Elektronendichte ρ^n wenden wir einen geeigneten Verschiebungsoperator $S^n(x)$ an, der die Elektronendichte an den Orten der Atome zusammenzieht. Zur Bestimmung des Verschiebeoperators entwickeln wir die Gleichung 77.2 in eine nullte Näherung:

$$F^{n+1}(\underline{h}) = F^n(\underline{h}) + F^n(0) \cdot \int_1 (4\pi^2 \underline{h} \cdot \underline{u}_n) e^{-i\varphi_n} \quad 81.2$$

Aus dieser Gleichung ist der Fourierkoeffizient der Potentialverteilung eindeutig zu bestimmen und daraus folgt die nächste Näherung für die Elektronendichte. Das Verfahren muß konvergieren, wenn die Beträge der Koeffizienten der Verschiebungsfunktion kleiner werden. Die durch die Verschiebungsfunktion veränderte Elektronendichteverteilung liefert einen neuen Satz von Strukturfaktoren mit dem der Iterationsprozeß wiederholt werden kann.

Dieses in den Grundzügen angedeutete Verfeinerungsverfahren berechnet die Strukturfaktoren aus der gegebenen Elektronendichte. Die Korrekturterme werden über den Verschiebungsoperator unmittelbar aus den Abweichungen der beobachteten und berechneten Strukturamplitude bestimmt. Damit entfällt die bei den Verfeinerungsverfahren nach der Methode der kleinsten Quadrate notwendige Berechnung der Ableitungen der Strukturfaktoren nach den Lagenparametern aller Atome. Daher dürfte das Verfahren erheblich weniger Rechenzeit benötigen, da die einzelnen Iterationsschritte im wesentlichen nur aus

Fouriertransformationen bestehen, für die es sehr wirkungsvolle Algorithmen (Cooley et al. 1965) gibt.

3.4 Analyse dreidimensionaler Strukturen

In diesem Abschnitt wollen wir die Erfahrungen aus den Untersuchungen eindimensionaler Modelle auf den Fall dreidimensionaler Strukturen übertragen. Wir betrachten wieder punktförmige Atome, jedem Streuzentrum ist ein Stützpunkt zugeordnet.

Symmetrieüberlegungen bei dreidimensionalen Strukturen:
Bei eindimensionalen Strukturen existiert - abgesehen von der Translationsgruppe - als Symmetrieoperator nur das Symmetriezentrum. Bei dreidimensionalen Strukturen sind sämtliche aus den Raumgruppen bekannten Symmetrieoperatoren möglich. Sie führen zu den bekannten Auslöschungsregeln und Phasenbedingungen für die Strukturfaktoren. Da die Ausgangsdichteverteilung ebenfalls die Symmetriebedingungen erfüllen muß, gelten die zur Raumgruppe gehörigen Auswahlregeln auch für die Fourierkoeffizienten der Dichteentwicklung. Nicht ganz so einfach ist die Übertragung der Symmetriebedingungen auf die Verschiebungsfunktion, denn wie wir bei den eindimensionalen Strukturen gesehen haben, ist bei zentrosymmetrischen Strukturen die Verschiebungsfunktion antisymmetrisch. Gehen wir jedoch von der Potentialfunktion aus, dann wird deutlich, daß diese den Symmetriebedingungen genügen muß. Daher genügen die Fourierkoeffizienten der Potentialfunktion ebenfalls den Auslöschungsregeln der Raumgruppe. Auf diese Weise läßt sich die aus der Raumgruppe folgende Information auf die Dichte- und Verschiebungsoperatoren übertragen.

Auswahl des Stützpunktgitters:

Ein wesentliches Ergebnis der Überlegungen an den eindimensionalen Beispielen ist, daß die untersuchte Struktur dann durch einen Satz von Verschiebungswellen mit kleiner mittlerer Amplitude beschrieben wird, wenn die Wahl des Stützpunktgitters unmittelbar nach den stärksten Reflexen im Beugungsbild getroffen wird. Wenn wir diesen Gedanken auf den dreidimensionalen Fall übertragen, dann liefern die stärksten Reflexe des reziproken Gitters die Basisvektoren eines neuen reziproken Gitters. Ihnen wird in der bekannten Weise eine Basis im Kristallraum zugeordnet, die das Stützpunktnetz aufspannt. Auf dieses Netz beziehen wir die Positionen der Atome. Nach den Ergebnissen von Teil 2 ist damit die optimale Beschreibung für den Verfeinerungsprozeß erreicht.

Einbau chemischer Information:

Die Auswahl des Stützpunktgitters aus dem Beugungsbild schränkt die möglichen Modellstrukturen bis zu einem gewissen Grad ein. Ist die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle und ihre chemische Zusammensetzung bekannt, dann ist durch das Stützpunktgitter die Zahl der in die Struktur einzubauenden Lücken festgelegt. Ihr Platz bestimmt die Grobstruktur des Moleküls. Die bekannte chemische Information sollte zur Fixierung dieser Grobstruktur benutzt werden. Damit sind im Kristallraum Bereiche verschiedener Elektronendichte festgelegt; für die Struktur existiert ein Ausgangsdichtesatz, den wir zur Bestimmung von Phasenbeziehungen verwenden.

Phasenbestimmung:

Das Phasenbestimmungsverfahren wird von der optimalen Stützpunktzahl ausgehen. Dadurch werden in jedem Fall die zur

Festlegung des Stützpunktgitters benutzten starken Reflexe erzeugt. Das Ausgangsdichtemodell entsteht - wenn keine weitere chemische Information verwendet werden kann - durch Besetzung der Stützpunkte mit gleichem Streuvermögen. Dieser Ansatz liefert erste Phasenbeziehungen, die Gebiete geringer Elektronendichte festlegen. Daraus wird mit der vorhandenen chemischen Information ein erstes Dichtemodell bestimmt, das zu einer begrenzten Auflösung der Struktur führt. Das so bestimmte Dichtemodell muß in einem engen Bereich um den Ursprung der reziproken Gitter mit den beobachteten Strukturamplituden übereinstimmen.

Strukturverfeinerung:

Aus der teilweise aufgelösten Struktur wird über die Näherungsgleichungen ein Verschiebungsansatz bestimmt, der durch Ausgleichsrechnung über die stärksten Strukturamplituden verbessert wird. Die Anpassung an die stärksten Reflexe, die unabhängig vom Beugungswinkel auszuwählen sind, liefert die angestrebte Verbesserung des Auslösungsvermögens bei relativ geringem Rechenaufwand, da die Zahl der berücksichtigten Reflexe stark beschränkt werden kann. Die Verschiebungsinformation wird in die Dichteinformation übertragen und das Verfahren solange iteriert, bis die gewünschte Auflösung erreicht ist.

Der Rechenaufwand wird wegen der unmittelbaren Bestimmung des neuen Modells aus den Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Strukturamplituden nach den Näherungsgleichungen wesentlich geringer als bei den herkömmlichen Verfahren nach der Methode der kleinsten Quadrate, da die aufwendige Berechnung der Ableitung des Strukturfaktors nach den Lagenparametern aller Atome entfällt. Daher eignet sich das Verfahren auch in den Fällen, wo die bekannten Methoden

wegen der Vielzahl der Parameter auch auf den schnellsten Datenverarbeitungsanlagen nicht mehr durchgeführt werden können.

Bis zu diesem Punkt ist die Einführung von Atomkoordinaten nicht nötig. Zur herkömmlichen Darstellung kann man in jedem Stadium der Iteration durch eine Fouriertransformation mit dem ermittelten Phasensatz gelangen.

Charakteristika des Beugungsbildes:

Das Stützpunktgitter wird durch starke Reflexe entsprechend hoher Beugungsordnung festgelegt. Soll die Darstellung durch Dichte- und Verschiebungswellen für eine spezielle Struktur anwendbar sein, dann müssen im Beugungsbild diese starken Reflexe bei hohen Ordnungen beobachtet werden. Dadurch kann bereits aus dem Beugungsbild eine Entscheidung abgeleitet werden, ob die Methode für eine spezielle Struktur anwendbar ist. Darüberhinaus sollte der Bereich zwischen den starken Reflexen durch relativ schwache Reflexe überbrückt werden, so daß qualitativ in radialer Richtung im reziproken Gitter der in Abb. 8 angegebene Verlauf der gebeugten Intensität beobachtet wird.

In diesem Teil haben wir Möglichkeiten angedeutet, das Verfahren auf die Analyse dreidimensionaler Strukturen zu erweitern. Der Gang war vorgezeichnet durch die Erfahrungen, die bei der Analyse eindimensionaler Strukturen gewonnen wurden. Das nächste Ziel sollte in der Verfeinerung dreidimensionaler Strukturen nach der neuen Methode bestehen, da die Algorithmen für diesen Fall unmittelbar übernommen werden können. Die Ausdehnung der Phasenbestimmungsverfahren auf den dreidimensionalen Fall wird mit den im Verfeinerungsalgorithmus gewonnenen Erfahrungen über die Darstellung drei-

dimensionaler Strukturen durch Dichte- und Verschiebungswellen vermutlich schnell zum Erfolg führen.

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde - ausgehend von den Erfahrungen, die bei der Interpretation von Satellitenbeugungsdiagrammen gewonnen wurden - eine neue Form der Darstellung von Kristallstrukturen eingeführt. Die analytische Beschreibung von Strukturen durch Sätze von Dichte- und Verschiebungswellen enthält alle Möglichkeiten der bisher verwendeten Beschreibung durch Atomkoordinaten. Darüberhinaus bieten sich in dieser Darstellung eine Vielfalt von neuen Methoden an, Kristallstrukturen zu lösen, da je nach der bekannten chemischen Information eine geeignete Darstellungsform gewählt werden kann.

Die Phasen von Strukturfaktoren können im ersten Stadium des Strukturanalysevorgangs mit Verschiebungsansätzen bestimmt werden. Aus dem Beugungsbild ist zu erkennen, ob das Phasenbestimmungsverfahren ohne zusätzliche chemische Information Lösungen liefert. Jede weitere Information vergrößert den Konvergenzbereich der iterativen Phasenbestimmungsmethode.

Im zweiten Stadium der Strukturanalyse führt ein direkter Weg von einer sehr beschränkt aufgelösten Struktur zu deren vollständigen Lösung. An eindimensionalen Modellstrukturen, auf deren Analyse diese Arbeit beschränkt ist, wurde nachgewiesen, daß die näherungsweise Darstellung von Strukturen durch Dichte- und Verschiebungsfunktionen zu einer entscheidenden Reduktion der Zahl der aus dem Beugungsbild zu bestimmenden Parameter führt. Das ist gleichbedeutend mit einer Vereinfachung des Strukturproblems. Die für den Verfeinerungsprozeß notwendigen Algorithmen, die im eindimensionalen und dreidimensionalen Fall sehr ähnlich sind, wurden entwickelt und an den Beispielen geprüft.

Die von uns eingeführte Darstellung ist auch anwendbar bei Strukturen, bei denen die herkömmlichen Methoden der Atomkoordinatenverfeinerung wegen der Vielzahl der zu bestimmenden Parameter versagen. Das trifft besonders auf die genaue Analyse biologisch interessanter Strukturen zu.

In dieser Arbeit wurden an eindimensionalen Modellstrukturen die Möglichkeiten der neuen Darstellungsform entwickelt. Die Übertragung dieser Methode auf den dreidimensionalen Fall erscheint nach den vorliegenden Ergebnissen sehr aussichtsreich; damit würde eine für die Protein Strukturanalyse wesentliche Lücke in den Auswerteverfahren geschlossen.

5. Literaturübersicht

- | | | |
|--------------------------|--------|--|
| Bragg W.H., Bragg W.L. | (1913) | Proc.Roy.Soc. A 1913, 88, 428 |
| Bragg W.L. | (1962) | Fifty Years of X-Ray Diffraction P.P.Ewald Editor, published by International Union of Crystallographers |
| Cooley, Tukey | (1965) | Math. Comp. <u>19</u> , 297 |
| Cromer D.T., Mann J.B. | (1968) | Acta Cryst. <u>A 24</u> , 321 |
| Diamond | (1958) | Acta Cryst. <u>11</u> , 129 |
| Ewald P.P. | (1962) | Fifty Years of X-Ray Diffraction P.P.Ewald Editor, published by International Union of Crystallographers |
| Gabor D. | (1949) | Proc.Roy.Soc. <u>197A</u> , 454 |
| Gerold V. | (1954) | Z. Metallk. <u>45</u> , 593, 599 |
| Gerold V. | (1958) | Acta Cryst. <u>11</u> , 230 |
| Guinier A. | (1942) | J. Phys. Radium <u>8</u> , 124 |
| Hosemann R., Bagchi S.N. | (1954) | Acta Cryst. <u>7</u> , 237 |
| Hosemann R., Bagchi S.N. | (1962) | Direct analysis of diffraction by matter |
| Harker, Kaspar | (1948) | Acta Cryst. <u>1</u> , 70 |
| Jahnke, Emde, Lösch | (1960) | Tafeln höherer Funktionen Teubner Verlagsgesellschaft |
| Korekawa M. | (1967) | Theorie der Satelliten-reflexe Z. Krist. im Druck |
| Laue M., Friedrich W | (1912) | Sitzungsberichte der Bayer. Akademie der Wissenschaften |
| Lipson, Cochran | (1966) | The determination of crystal structures in The Crystalline State Vol. III |

- | | | |
|-----------------------------|--------|---|
| Lonsdale | (1962) | International Tables
for X-Ray Crystallography
Vol. III |
| Magnus, Oberhettinger, Soni | (1966) | Formulas and theorems for
the special functions of
mathem. physics
Springer Verlag |
| Menzer G. | (1949) | Z. Naturf. <u>4a</u> , 11 |
| Preston G.D. | (1938) | Proc. Roy. Soc. <u>A 167</u> , 526 |
| Robertson | (1945) | Nature <u>155</u> , 645 |
| Rotta, Schmid | (1967) | Naturw. Rundschau <u>7</u> , 278 |
| Sayre D. | (1952) | Acta Cryst. <u>5</u> , 60 |
| Scheringer | (1968) | Acta Cryst. <u>B 24</u> , 947 |
| Toman K. | (1957) | Acta Cryst. <u>10</u> , 187 |
| Vand, Eiland, Pepinski | (1957) | Acta Cryst. <u>10</u> , 303 |
| Woolfson | (1961) | Direct methods in
crystallography
Oxford |

Mein aufrichtiger Dank für die Anregung dieser Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. Heinz Jagodzinski, der an dem Fortgang dieser Arbeit immer regen Anteil nahm. Ihm verdanke ich zahlreiche Anregungen, die im Verlauf dieser Arbeit in vielen Diskussionen ausgesprochen wurden.

Herrn Dr. M. Korekawa danke ich für die vielen Gespräche über allgemeine Probleme der Röntgenstrukturanalyse.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Leibniz Rechenzentrum gilt mein Dank für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

Lebenslauf

Am 17. Juni 1938 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Philipp und seiner Ehefrau Sigrid, geb. Schönbrod, in Berlin geboren. In Hengersberg (Bayerischer Wald) besuchte ich die Volksschule und im Kloster Niederalteich die ersten Jahre der höheren Schule. Nach einem einjährigen Aufenthalt in den USA setzte ich die schulische Ausbildung am Realgymnasium in Deggendorf fort; im Sommer 1958 legte ich dort die Reifeprüfung ab.

Nach dem einjährigen Grundwehrdienst immatrikulierte ich mich im Wintersemester 1959 an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München. Das Studium der Physik schloß ich im Februar 1966 mit der Diplomprüfung ab. Im II. Physikalischen Institut unter Prof. W. Rollwagen fertigte ich auf Anregung von Univ. Doz. Dr. Ch. Schwink eine Diplomarbeit mit dem Thema "Untersuchungen zur Mehrfachleitung an Nickel Einkristallen" an.

Seit April 1966 bin ich am Institut für Kristallographie und Mineralogie unter Prof. Dr. H. Jagodzinski tätig.

